ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 NOVEMBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. Léon BINET, puis DE M. Paul MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ETHNOMYCOLOGIE. — *Sur les Psilocybes hallucinatoires des Aztèques et sur le microendémisme des Agarics utilisés par les Indiens du Mexique à des fins divinatoires.* Note (*) de M. **Roger Heim**.

Parmi les récoltes d'Agarics hallucinatoires réunies par M. R. G. et Mme V. P. Wasson au cours de leur expédition dans le pays nahua en 1955, des frustules sèches qu'ils m'avaient transmises ne m'avaient pas permis alors de caractériser exactement les espèces auxquelles elles pouvaient correspondre. Nos excursions ultérieures, des renseignements reçus d'autre part depuis peu, m'ont conduit à des identifications précises.

L'une des espèces, récoltée sur les flancs du Popocatepetl, près de San Pedro de Nexapa, offrait, d'après les spécimens de R. G. Wasson, des spores ellipsoïdes-allongées relativement volumineuses, de 10-13,3 (-14,5) × 6-7 (-8,3) × 5-5,7 (-7,7) μ, atteignant parfois 16-6,5 μ. Au cours de deux excursions faites en juillet et en août 1956 dans cette région, nous avons pu caractériser et décrire le champignon correspondant, *Psilocybe Aztecorum* Heim, espèce hallucinogène des Aztèques du Popocatepetl ([1]).

L'autre champignon des Nahuas, provenant de la région de Tenango, au nord de Mexico, à la limite septentrionale de l'aire des teonanacatl et au voisinage de la frontière méridionale du domaine du peyotl, fut caractérisé par nos soins sous le nom provisoire de *Psilocybe mexicana* var. *brevispora* ([2]). Par la suite, nous étant rendu sur le marché de Tenango avec nos collègues mexicains, le Professeur F. Miranda et M. T. Herrera, le 19 août 1956, nous ne pûmes obtenir des échantillons frais du Psilocybe, la date se révélant trop précoce. Cependant, les Indiens nous confirmèrent que l'Agaric hallucinatoire, venant dans les prairies, était caractérisé sous le nom de « champignon femelle » (*mujercitas* = petites femmes) par les indigènes qui le considéraient comme champignon du sexe féminin,

alors que le « champignon mâle » (*hombrecitos* = petits hommes), interprété par eux également comme hallucinatoire et du sexe masculin, poussait sur le sol dans les pinèdes, à une altitude de 2 500 m environ. Je pus me procurer ce dernier champignon sur le marché de Tenango del Valle : il s'agit d'une espèce de Pyrénomycète, également européenne, le *Cordyceps capitata*, croissant sur *Elaphomyces variegatus* (truffe de cerf), ce support fongique souterrain étant appelé *su mundo* (=son monde) par les Indiens.

C'est tout récemment que notre ami, M. Guy Stresser-Péan, de Paris, accompagné de M. R. J. Weitlaner, de Mexico, a pu réunir une documentation précieuse sur le marché même de Tenango auprès d'Indiens venant d'un village voisin, San Pedro Tlanixco, dans la région du plateau de Toluca, vers 2 400 m d'altitude. Les champignons hallucinogènes sont l'objet d'un commerce restreint et discret, contrairement aux espèces comestibles, nombreuses, dont j'ai pu me procurer en 1956 les formes les plus fréquemment vendues (3).

Selon M. Guy Stresser-Péan, les champignons hallucinogènes en général sont désignés dans ces villages aztèques en espagnol sous le nom de *niños* (enfants) et en nahuatl sous celui de *nanacatsitsíntli* (« champignons suscitant le respect et l'affection », « les chers et vénérés petits champignons »), parfois sous le terme espagnol de *niñas* (fillettes) ou de *señoritas* (demoiselles).

MM. Guy Stresser-Péan et Weitlaner se procurèrent abondamment non seulement le champignon « femelle » et le champignon « mâle », qui seraient appelés respectivement, en nahuatl, d'après nos informateurs, *siwatsitsíntli* (= petites femmes) et *tlacatsitsíntli* (= petits hommes), mais une troisième espèce dite « champignon jaune », d'emploi hallucinatoire très douteux et beaucoup plus rare.

Les envois que m'ont faits les deux éminents ethnologues confirment mes déterminations précédentes : le champignon « femelle » est un *Psilocybe*, le « mâle » (appellation traduisant très probablement la forme phallique de cette Hypocréale) est le *Cordyceps capitata* (Holmsk.) Lk., le jaune est une Chanterelle, le *Nevrophyllum floccosum* (Schw.) Heim, champignon comestible nord-américain que j'ai recueilli abondamment dans les forêts de pins et de sapins du Mexique jusqu'au-delà de 3 000 m d'altitude (4), et qui est vendu sur plus d'un marché mexicain (sa couleur orangée lui vaut en nahuatl le nom de *cústic nanácatl*).

L'examen du *Psilocybe* de Tenango met en évidence ses caractères bien particuliers. Ses spores sont relativement allongées, plus *nettement amygdaliformes* que chez les autres Psilocybes hallucinogènes, de 6-7,5 × 4,2-5 × 4-4,8 μ. Elles sont donc nettement différentes de celles de l'*Aztecorum* qui se montrent beaucoup plus grosses et surtout relativement plus longues (atteignant 15,5 × 7,6 μ); par contre, elles se

révèlent plus courtes et plus étroites que celles du *mexicana*. Les spores anormales, parfois doubles, ne sont pas exceptionnelles; les basides ($\pm$ 28-30 $\times$ 6,5-7 μ) se montrent tétraspores, l'arête des lames, presque entièrement stérile, à poils effilés et très finement en quille.

Les caractères macroscopiques s'appliquent aux dimensions relativement petites (hauteur = 5-8 cm, chapeau = 2 à 3, rarement 4 cm), à l'hygrophanéité et à la couleur d'*abord claire* (crème) *peu à peu noircissante* du piléus, aux lames *étroites*, *longtemps crème*, *puis brunes*, au port *conné* (les champignons croissent agrégés par 3-5 en général). Le chapeau et le pied sont *très irréguliers*, ce dernier grêle, sans *aucune trace de voile* sur l'adulte. Le chapeau apparaît très irrégulièrement campanulé, *à marge sinuée-lobée*. Ce champignon, assez rare, croît au voisinage des ruisseaux, dans l'herbe et dans la mousse. Il est vraisemblablement le seul dont les propriétés soient hallucinogènes parmi les trois espèces irrégulièrement associées, les deux autres n'ayant probablement qu'une signification rituelle. L'opposition entre les sexes est à rapprocher de la préoccupation manifestée par les Mazatèques et les Zapotèques qui consomment les champignons divinatoires par paires constituant autant de couples sexuellement complets ([5]). Par l'ensemble des caractères sporaux et morphologiques, l'espèce hallucinogène de Tlanixco mérite, au moins provisoirement, d'être distinguée des autres espèces mexicaines de Psilocybes hallucinatoires : nous proposons de l'appeler *Psilocybe Wassonii* nob. en hommage à nos amis Valentina Pavlovna Wasson et R. Gordon Wasson, dont les remarquables investigations ont ouvert plusieurs chapitres nouveaux et féconds de l'ethnomycologie.

Les problèmes ethnologiques posés par les champignons hallucinogènes des Aztèques, éclairés par les précieuses notes de Guy Stresser-Péan, feront l'objet d'une publication prochaine. Des données d'ordre physiologique s'y ajouteront. Nous n'insisterons pas ici sur ces deux aspects. Mais nous voudrions, à la faveur de ces nouvelles informations, mettre l'accent sur l'intérêt biologique et taxinomique que semblent offrir les études que nous avons entreprises sur les champignons hallucinatoires.

La diversité spécifique de ceux-ci, le microendémisme dont les formes diverses montrent le reflet, la variabilité naturelle des caractères morphologiques et, dans une certaine mesure, de leurs particularités sporales, se trouvent mises en lumière par nos essais culturaux, entrepris à Paris, et par nos résultats expérimentaux, déjà succinctement résumés ([6]). En culture, l'individualité de certaines souches s'exagère, les traits rapprochant ou éloignant respectivement les diverses formes naturelles et culturales s'accentuent peu à peu d'autre part, la notion d'espèce traditionnelle morphologique, statiquement descriptive, se perd. L'un des exemples les plus remarquables est représenté par la souche *mexicana* n° 16, que

nous cultivons avec notre collaborateur Roger Cailleux et dont nous obtenons régulièrement la fructification, comparativement à celles des autres Psilocybes mexicains. Cette souche est née d'une sporée de *Psilocybe* (provenant de Huautla de Jiménez) recueillie par moi-même, et identifiable dans la nature au *Ps. mexicana* (spores d'origine : 7-8 × 5-6 × 4,5-5,3 μ). Or, la culture a peu à peu exagéré ses caractères distinctifs : les spores plus claires, plus nettement losangiques, subisodiamétriques, atteignant 6-7,5 × 5-5,5 × 4,5-5 μ en terrine sur milieu organique non stérile, se maintiennent avec leurs caractères essentiels qui les rapprochent de celles du *Mazatecorum*; elles demeurent désormais distinctes de celles des autres souches de *mexicana* qui se révèlent, parfois aussi, notablement et constamment différentes en culture du type moyen sauvage; la réaction violente de la chair à la teinture de gaïac, l'existence d'un voile subsistant sur le chapeau en subtile couronne circulaire de franges pelucheuses distantes, le pied puissant, fortement attaché au substratum, tigré de squamules triangulaires apprimées sur fond un peu violeté, la saveur plus forte, à la fois de farine et de rave, les dimensions du chapeau qui atteint 4,5 cm, même 5,5 cm de diamètre, celles du pied jusqu'à 14,5 cm de hauteur sont des indices différentiels notables, voire remarquables, qui éloignent cette souche n° 16 des autres souches du *mexicana* en culture. Certains échantillons font même penser par la taille de leur chapeau et par la présence d'un voile (d'ailleurs non pas péripédiculaire mais bien péripiléique), au *Ps. cærulescens* var. *Mazatecorum* (7), d'autres par leur stipe inégal, éminemment fibreux, dur, tordu, comprimé, à moelle cotonneuse, à chair partiellement bleue, au *Ps. Zapotecorum*. Cependant, la forme et les dimensions des spores de ces diverses espèces gardent la valeur d'un critère spécifique solide, relativement constant.

Il n'est donc pas douteux que ce *Psilocybe mexicana* n° 16 a acquis en culture, définitivement semble-t-il, des caractères stables, qui se renouvellent; sa parenté avec le *mexicana* disparaît; sa personnalité spécifique s'est imposée par l'expérience culturale.

Les indications, qui seront développées dans une prochaine publication d'ensemble, montrent en tout cas l'intérêt taxinomique considérable de ces Psilocybes formant un groupe homogène d'espèces et de microespèces à endémicité naturelle accusée, respectivement propres à des régions montagneuses distinctes, isolées, mais voisines, et dont, seules, la culture au laboratoire et l'obtention de carpophores en conditions non stériles peuvent permettre de fixer les véritables parentés mutuelles.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) R. Heim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 698; *Rev. de Mycol.*, 22, 1957, p. 75 et 78.

(2) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1393.

(3) Parmi elles dominaient les représentants des genres *Morchella*, *Helvella*, *Leptopodia*,

Gyromitra, *Sarcosphæra*, *Boletus*, *Gomphidius*, *Clavaria*, *Cantharellus*, *Nevrophyllum*, *Tricholoma*, *Clitocybe*, *Laccaria*, *Entoloma*, *Amanita*, *Psalliota*, *Lycoperdon*, *Russula*, *Lactarius*.

(4) R. HEIM, *Rev. de Mycol.*, 19, 1954, p. 47, *fig.* 1, 2, *pl.* I, *fig.* 1-7.

(5) D'ailleurs, d'après G. Stresser-Péan et R. J. Weitlaner (*in litt.*), les Indiens doivent consommer trois champignons-femmes et trois champignons-hommes (ou trois champignons jaunes), le plus souvent séchés, réduits en poudre et absorbés avec du pulque ou de l'alcool. Dans l'obscurité, « les champignons vous parlent », permettant de découvrir un objet perdu ou volé, ou renseignant sur la maladie dont on souffre, et sur le moyen de la guérir, faisant apparaître des spectacles grandioses et lumineux, soit naturels, soit correspondant à des conditions édifiées par l'Homme. L'ensemble de ces indications s'identifie à celles que nous connaissons déjà par quelques relations anciennes et par les précisions apportées surtout par R. G. et V. P. Wasson. Il est évident que le *Cordyceps* et son apothécie terminale sont assimilés par les Indiens à un phallus humain tandis que l'*Elaphomyces* souterrain, sur lequel il croît, correspond au testicule.

(6) R. HEIM et R. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3109.

(7) *Loc. cit.*, 244, 1957, p. 3112, *pl.* I, *fig.* 5.

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Identification des bandes d'émission voisines de* 7 900 *et* 8 100 Å *dans les spectres des comètes*. Note (*) de MM. **POL SWINGS**, **JEAN DUFAY** et **LÉO HASER**.

La structure triple de ces bandes, observée dans le spectre de la comète Mrkos (1957*d*), permet de les attribuer aux transitions (2–0) et (3–1) du système rouge des bandes de la molécule CN.

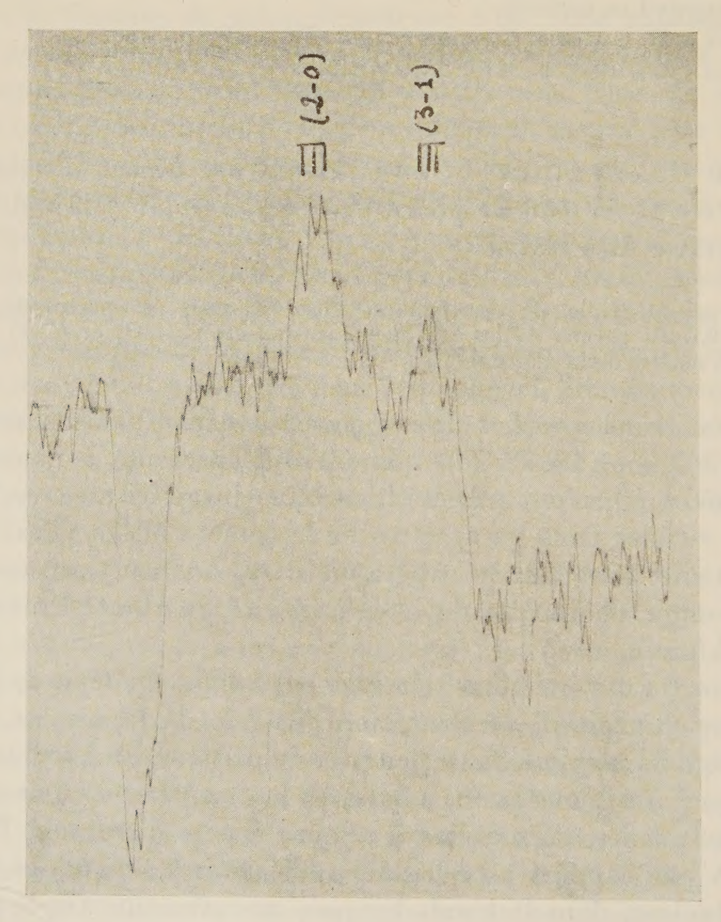
1. Les émissions proches de λ 7 900 et λ 8100 Å, découvertes dans les comètes 1947 *n* et 1947 *k* (1), qui ont été observées à nouveau dans la comète 1956 *h* (2), n'ont pas été identifiées jusqu'ici avec certitude. Elles sont bien visibles dans les spectres de la comète Mrkos (1957 *d*) que nous avons obtenus avec un spectrographe à réseau par transmission, monté sur le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence (dispersion 275 Å/mm).

Pour détecter des émissions relativement faibles, en dépit du fond continu intense que donnait la condensation centrale de la comète, nous avons placé l'image du noyau à 30″ à peu près de distance du bord de la fente et, pendant les poses, nous avons « balayé » la comète sur environ 30″, parallèlement à la fente, de manière à réduire encore davantage l'intensité du continuum par rapport aux bandes moléculaires. Trois des clichés ainsi obtenus révèlent, dans la bande λ 7 900, une structure triple parfaitement nette, qui a pu être mesurée au comparateur et au microphotomètre. La bande λ 8100, plus faible et tronquée, du côté des grandes longueurs d'onde, par la bande d'absorption Z de la vapeur d'eau, montre une structure analogue, moins apparente cependant, qui n'a pu être mesurée que sur les microphotogrammes.

TABLEAU I.

Date.	r (U.A.).	l (Å).	λ.					
22 août 1957....	0,62	7	7873,2	7895,1	7912,8	8066,7	8089,6	8107,1
24 » »	0,72	9	7877,3	7894,4	7911,3	8064,7	8088,1	8101,1
28 » »	0,80	7	7876,8	7891,4	7911,6	8067,4	8089,8	8106,3
Maxima prévus..........			7875	7893	7912	8069	8089	8106
			(R_2)	(Q_2, R_1)	(Q_1)	(R_2)	(Q_2, R_1)	(Q_1)

Les trois premières lignes du tableau I donnent les longueurs d'onde des maxima observés sur ces clichés, d'après l'ensemble de nos mesures. *r* est la distance héliocentrique de la comète, *l* la largeur, en angströms, de l'image de la fente projetée sur la plaque. La figure ci-dessous montre



Enregistrement du spectre du 24 août 1957, montrant les émissions triples 7900 et 8100 Å.

que, dans chacune des deux bandes, le troisième maximum, vers les grandes longueurs d'onde, est le plus intense et que le deuxième est déjà un peu plus fort que le premier.

2. Les discussions publiées en 1948 et 1950 [1] ont conduit à exclure, comme possibilité d'identification, les molécules polyatomiques. Parmi les molécules diatomiques, il paraissait raisonnable de penser avant tout à la molécule CN, dont le système rouge possède deux transitions voisines respectivement de 7 900 (2-0) et de 8100 Å (3-1). Mais l'absence presque complète de structure sur les spectres des comètes 1947 *n* et 1947 *k* ne permettait pas une comparaison convaincante avec les données de laboratoire (largeur de fente projetée comprise entre 21 et 45 Å).

On ne connaît malheureusement pas la structure de rotation des bandes (2-0) et (3-1) et les longueurs d'onde des maxima des branches Q_1, R_1, R_2 et $R_{2,1}$ donnée par G. Herzberg et J. G. Phillips [3] ne peuvent être utilisées qu'en première approximation, car elles correspondent à une température de rotation beaucoup plus élevée que celle attendue dans les comètes. Enfin les profils synthétiques estimés par J. Hunaerts [4], en adoptant une largeur projetée de la fente correspondant à 20 Å, sont insuffisants dans le cas présent.

MM. B. Rosen et C. Lemaitre ont bien voulu, à notre demande, examiner les longueurs d'onde des têtes sur des clichés des bandes rouges de CN, dans l'arc au carbone. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau II; pour les branches Q_1 nous donnons les longueurs d'onde calculées, plus exactes que les longueurs d'onde mesurées.

Tableau II.

	$R_{2,1}$.	R_2.	R_1.	Q_1.
(2-0).........	$7850,1 \pm 0,1$	$7872,5 \pm 0,1$	$7893,9 \pm 0,1$	$7904,8 \pm 0,5$
(3-1).........	–	$8067,3 \pm 0,2$	$8089,3 \pm 0,3$	$8101,5 \pm 0,5$

On peut se faire une idée du profil que doivent avoir les bandes (2-0) et (3-1) de CN dans les spectres cométaires, par comparaison avec la structure de la bande (9-3) étudiée en détail par F. A. Jenkins, Y. K. Roots et R. S. Mulliken [5]. On suppose que les raies de rotation les plus intenses, dans chaque branche, correspondent au nombre quantique de rotation $K = 7$, comme dans les bandes violettes et que la distribution rotationnelle des intensités satisfait à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une excitation par fluorescence, le profil ne peut être gravement perturbé par les raies de Frauhofer, peu abondantes dans le rayonnement solaire excitateur.

On prévoit ainsi les longueurs d'onde des maxima d'intensité données dans la dernière ligne du tableau I. Leur accord avec les valeurs mesurées est aussi parfait que possible avec la résolution spectrale utilisée. Pour $K = 7$, les intensités relatives des maxima doivent satisfaire aux inégalités

$$Q_1 > Q_2 > P_1 > R_2 > R_1 > P_2,$$

qui sont bien vérifiées par nos observations. L'identification des émissions cométaires λ 7 900 et λ 8100 Å n'est donc plus douteuse.

3. Dans la tête de la comète Mrkos, ces émissions présentent d'ailleurs la même distribution spatiale que la bande CN 3 880 Å, qui est beaucoup plus forte. Elles s'étendent assez loin du noyau, mais non dans la queue. L'hypothèse d'une excitation par fluorescence est probable et nos mesures spectrophotométriques, actuellement en cours, permettront peut-être de la vérifier.

L'excitation fluorescente de la bande (3-1) se fait en partie par absorption dans la bande (3-0), près de 6 950 Å, et en partie dans la bande (3-1). Le niveau $v'' = 1$ est beaucoup moins peuplé que $v'' = 0$, comme le montre l'étude du système violet, qui admet le même état électronique inférieur que le système rouge. Mais la probabilité de la transition (3-1) est supérieure à celle de la transition (3-0) (0,195 contre 0,040). En émission, la bande (3-0) serait du reste masquée par la bande d'absorption B de l'oxygène. L'intensité plus forte de la bande (2-0) doit résulter de la population plus grande sur le niveau $v' = 2$ que sur $v' = 3$, car la probabilité de la transition (2-0) (0,126) est un peu inférieure à celle de (3-1). Il est probable que la bande (0-0) du système rouge de CN, à 1,1 μ, est fort intense dans les spectres cométaires. C'est elle sans doute qui donne le maximum observé dans les enregistrements photoélectriques directs de la comète Mrkos obtenus par W. Liller ([6]).

(*) Séance du 13 novembre 1957.

([1]) P. Swings et T. L. Page, *Astrophys. J.*, 108, 1948, p. 526 et 111, 1950, p. 530.

([2]) C. Fehrenbach, L. Haser, P. Swings et A. Woszczyk, *Ann. Astrophys.* (sous presse).

([3]) *Astrophys. J.*, 108, 1948, p. 531.

([4]) *Bull. Acad. Roy. Belg.* (classe des Sciences), 34, 1948, p. 531.

([5]) *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 16.

([6]) Communication privée.

M. Charles Mauguin dépose sur le Bureau les extraits des Communications faites au Congrès international de Cristallographie qui s'est tenu à Montréal en juillet dernier (10-19 juillet 1957).

Les Communications aux séances ordinaires du Congrès ont été nombreuses (environ 500, réparties en 20 rubriques) et intéressantes.

Je joins à ces extraits un rapport de M. Curien sur l'activité de la délégation française qui a tenu une place plus qu'honorable.

Le congrès proprement dit a été suivi de deux symposiums, l'un sur les techniques physiques d'investigation de l'état cristallin, l'autre sur la diffraction des électrons dans les cristaux, problème difficile où règne encore quelques obscurités.

Deux réunions annexes se sont tenues aux U. S. A. :

1° Au Massachusetts Institute of Technology à Cambridge (U. S. A.) : Sur la physique des solides : agitation thermique dans les cristaux; diffraction des neutrons; dislocations des cristaux; théorie électronique des métaux et des semi-conducteurs.

Cette réunion a permis à M. Laval d'exposer aux savants étrangers ses vues très personnelles sur l'élasticité des cristaux qui diffèrent en quelque point essentiel des théories classiques (Max Born).

2° A Pennsylvania State College : Sur les synthèses minérales : L'exposé des synthèses réalisées par M. Wyart semble avoir fortement intéressé les chercheurs présents, plus particulièrement les Américains.

En même temps que le Congrès, s'est tenue l'Assemblée générale de l'Union qui a réélu son bureau et ses Commissions. M. Jean Wyart devient président de l'Union pour la période triennale 1957-1960. M. Guinier reste Membre du Conseil pour la même période, MM. Luzatti, Rose, Hocart, Curien, Trillat sont Membres de diverses Commissions.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Fage** : *Bulletin d'archéologie marocaine*. Tome I, 1956.

DÉSIGNATIONS.

M. **Léon Binet** est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie de la pose d'une plaque commémorative sur la demeure de *Blaise Pascal*, rue Monsieur-le-Prince, n° 54, à Paris (VIe), le dimanche 24 novembre 1957.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Manuel de classification et de détermination des bactéries anaérobies*, par André-R. Prévot, 3e édition.

2° *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*. Tome I, par Louis Robin.

ALGÈBRE. — *Théorèmes de convergence en théorie ergodique. Application au cas de la différentiation.* Note (*) de M. **Jean Boclé**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Relations entre convergence presque partout, convergence en mesure et convergence en moyenne dans l'espace des indices et dans l'espace des phases. Condition suffisante de dissociation de la convergence presque partout et de la convergence en mesure dans l'espace des phases. Application aux moyennes ergodiques dans le cas de la contraction vers zéro.

1. *Définitions.* — S, espace des phases; μ, mesure définie sur une σ-algèbre booléenne $\mathfrak{S}$ d'ensembles de S et totalement finie $[S \in \mathfrak{S},\ 0 < \mu(S) < \infty]$; E, groupe topologique localement compact, muni d'une mesure de Haar λ invariante à gauche.

A tout élément t de E, nous associons une transformation T_t biunivoque de S en lui-même, possédant les propriétés suivantes :

Si $x \in S$, si e est l'élément unité de E, si $r, s, t, \in E$:

1° $T_e x = x$, $T_r(T_s x) = T_{rs} x$;

2° T_t conserve la mesure dans S quel que soit t;

3° Si X est un ensemble mesurable de S, l'ensemble de $S \times E$ qui a pour t-section $T_{t^{-1}} X$ quel que soit t est mesurable dans $S \times E$ par rapport à la mesure produit $\mu \times \lambda$.

Si $f(x)$ est une fonction définie dans S, nous appellerons $F(x, t) = f(T_t x)$ la fonction associée de $f(x)$. $f_x(t)$ sera la section de $F(x, t)$ déterminée par x.

$\mathcal{J}$, ensemble filtrant décroissant à *base dénombrable*; ι, élément de $\mathcal{J}$.

2. *Convergence dans* S *et convergence dans* E. — $\varphi(x; \iota)$, $\iota \in \mathcal{J}$: famille de fonctions non négatives, définies et mesurables dans S quel que soit ι; $\Phi(x, t; \iota)$, famille des fonctions associées dans $S \times E$; $\varphi_x(t; \iota)$, section de $\Phi(x, t; \iota)$ déterminée par x.

$\psi(x)$, fonction non négative, définie et mesurable dans S; $\Psi(x, t)$ sa fonction associée dans $S \times E$; $\psi_x(t)$, x-section de $\Psi(x, t)$.

Théorème 1. — *Si pour presque tout x, $\varphi_x(t; \iota)$ converge (suivant $\mathcal{J}$) en mesure vers $\psi_x(t)$ sur tout ensemble mesurable* A *de* E, *de mesure finie, positive, alors $\varphi(x; \iota)$ converge en mesure vers $\psi(x)$ sur* S.

Théorème 2. — *Si nous supposons en outre que :*

1° *$\varphi(x; \iota)$ est intégrable sur* S *quel que soit ι;*

2° *$\psi(x)$ est intégrable sur* S;

3° $\int_S \varphi(x; \iota)\, d\mu = \int_S \psi(x)\, d\mu$ *quel que soit ι,*

alors, si $\varphi(x; \iota)$ converge en mesure vers $\psi(x)$ sur S, *$\varphi(x; \iota)$ converge également en moyenne vers $\psi(x)$ sur* S.

Théorème 3. — *Si $\varphi(x; \iota)$ converge presque partout vers $\psi(x)$ sur* S, *alors*

$\varphi_x(t;\iota)$ *converge presque partout vers* $\psi_x(t)$ *sur tout ensemble mesurable* A *de* E, *de mesure finie, positive, et ceci pour presque tout* x.

Pour des fonctions satisfaisant aux conditions du théorème 2, nous pouvons schématiser ces résultats au moyen du tableau suivant :

Esp. E :	Conv. p. p.		Conv. en mesure	$\longleftarrow$	Conv. en moyenne
	$\uparrow$ *Th.* 3		*Th.* 1 $\downarrow$		
Esp. S :	Conv. p. p.	$\longrightarrow$	Conv. en mesure	$\rightleftarrows$ *Th.* 2	Conv. en moyenne

Remarquons que la convergence presque partout dans S entraîne la convergence en mesure dans S, car S est de mesure finie.

Ce tableau montre que pour dissocier convergence presque partout et convergence en mesure (ou convergence en moyenne) dans S, il *suffit* de les dissocier dans E.

3. *Définition des moyennes ergodiques.* — $f(x)$ étant une fonction définie sur S, non négative et mesurable, et B, un ensemble mesurable de E de mesure finie, positive, nous posons

$$h_f(x;\mathrm{B})=\frac{1}{\lambda(\mathrm{B})}\int_{\mathrm{B}} f_x(r)\,d\lambda(r),$$

$h_f(x;\mathrm{B})$ est la moyenne ergodique de $f(x)$ relative à l'ensemble B.

Ces moyennes satisfont à la relation

$$\int_{\mathrm{S}} h_f(x;\mathrm{B})\,d\mu(x)=\int_{\mathrm{S}} f(x)\,d\mu(x).$$

$k_{\mathrm{X}}(x;\mathrm{B})$, moyenne ergodique de la fonction caractéristique d'un ensemble mesurable X de S.

4. *Étude de la différentiation dans le cadre ergodique.* — Dans cette première application des théorèmes 1, 2, 3, U_ι, $\iota\in\mathcal{J}$, sera une famille à ensemble d'indices $\mathcal{J}$, d'ensembles mesurables de E, de mesure finie et positive quel que soit ι, convergeant vers e.

A $f(x)$ et à X seront alors associées des familles à indices dans $\mathcal{J}$ de moyennes ergodiques, $h_f(x;\mathrm{U}_\iota)$ et $k_{\mathrm{X}}(x;\mathrm{U}_\iota)$ respectivement, que nous noterons : $h_f(x;\iota)$ et $k_{\mathrm{X}}(x;\iota)$.

Théorème 4. — $k_{\mathrm{X}}(x;\iota)$ *converge en mesure vers la fonction caractéristique de* X *sur* S.

Théorème 5. — *Par application du théorème* 2, *il résulte du théorème précédent que* $k_{\mathrm{X}}(x;\iota)$ *converge en moyenne vers la fonction caractéristique de* X *sur* S.

Théorème 6. — *Si* $f(x)$ *est une fonction non négative de classe* L *sur* S, $h_f(x;\iota)$ *converge en moyenne (donc en mesure) vers* $f(x)$ *sur* S.

Conclusion. — En choisissant la famille U_ι de façon à obtenir dans E la convergence en mesure sans avoir la convergence presque partout, on dissocie

dans S convergence presque partout et convergence en mesure (ou convergence en moyenne).

(*) Séance du 4 novembre 1957.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Remarques sur le processus de W. Feller et H. P. Mac Kean.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. En 1956, W. Feller et H. P. Mac Kean Jr (1) ont donné le premier exemple d'un processus markovien et homogène, ne comportant qu'une infinité dénombrable d'états à probabilités positives, tous instantanés et réalisés sur des ensembles presque sûrement mesurables. Peu après, R. L. Dobrušin (2) en découvrait un autre. Plus récemment, dans un travail non encore publié, D. Blackwell décrivait, sous une forme remarquablement simple et sans doute définitive, un exemple presque identique à celui de Dobrušin, mais un peu plus général.

Nous nous proposons de montrer qu'on peut aussi simplifier l'exposé de Feller et Mac Kean, et de compléter leurs résultats par l'application d'un théorème nouveau sur le mouvement brownien. Il faut d'ailleurs noter, d'une part que notre méthode n'est simple que si l'on connaît un de nos théorèmes de 1939 sur le mouvement brownien (3), d'autre part qu'elle ne donne qu'un des aspects de la théorie des savants américains. Ils ont déduit leur exemple de l'étude d'une équation de la diffusion qui généralise l'équation de la chaleur. Il serait sans doute possible, en partant de notre méthode, de retrouver le rôle de cette équation ; mais l'avantage de la simplicité disparaîtrait.

2. Soient $X(t)(t \geq 0)$ la fonction du mouvement brownien (ou de Bachelier-Wiener), e_x l'ensemble des valeurs de t pour lesquelles $X(t) = x$, $i_{x,\nu}(\nu = 1, 2, \ldots)$ les intervalles dont la réunion constitue l'ensemble complémentaire e_x^c, $N(t, x, l)$ le nombre de ceux qui sont intérieurs à $(0, t)$ et de longueurs $> l$, et $L(t, x, l)$ la longueur totale de ceux qui, intérieurs à $(0, t)$, ont leurs longueurs $\leq l$. D'après notre théorème mentionné plus haut, quand l tend vers zéro, $N\sqrt{l}$ et $L/\sqrt{l}$ ont presque sûrement une même limite $s = s(t, x)$ (4). Si la valeur initiale $X(0)$ est supposée nulle, la plus petite racine $T_x \geq 0$ de $X(t) = x$ dépend d'une loi indiquée à l'endroit cité, et s est une variable aléatoire de la forme $|\xi|\sqrt{(2/\pi)\,\text{Max}(0, t - T_x)}$, ξ étant une variable laplacienne réduite. On a alors

$$E\{s(t, x)\} \leq \sqrt{\frac{2t}{\pi}}\, E(|\xi|) = \frac{2}{\pi}\sqrt{t},$$

l'égalité étant réalisée si $x = 0$.

Soit maintenant $F(x)$ une fonction constamment croissante, variant avec x

de $-\infty$ à $+\infty$, et qui ne varie que par sauts; il y a donc une infinité dénombrable de sauts, qui forment sur l'axe des x un ensemble $\mathcal{E}$ partout dense. Pour tout $t < \infty$, l'intégrale

$$(1) \qquad u = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t, x)\, d\mathrm{F}(x)$$

est presque sûrement finie. Elle croît avec t, continûment et constamment, de 0 à ∞, de sorte qu'on peut prendre u comme nouvelle variable indépendante, et poser $\mathrm{X}(t) = \mathrm{Y}(u)$.

Il est alors presque évident que : 1° $\mathrm{Y}(u)$ dépend d'un processus continu, markovien, et homogène dans le temps; 2° l'ensemble des u pour lesquels $\mathrm{X}(u) \notin \mathcal{E}$ est de mesure nulle, et aucun point n'a une probabilité positive de lui appartenir. On est bien dans le cas dénombrable. Les x qui n'appartiennent pas à $\mathcal{E}$ sont ce que j'ai appelé des valeurs fictives de $\mathrm{Y}(u)$. 3° $\mathrm{Y}(u)$ étant constamment variable, il n'y a que des états instantanés. Enfin e_x, étant un ensemble fermé, est mesurable aussi bien par rapport à la mesure u que par rapport à la mesure t. Le processus $\mathrm{Y}(u)$ a ainsi toutes les caractéristiques voulues.

On peut ensuite démontrer, en formant l'équation dont dépend sa diffusion, que c'est bien le processus de Feller et Mac Kean. Comme nous l'avons dit, cela semble moins simple.

3. Soit Δ une division de l'intervalle $(t', t'')(t'' > t')$ en intervalles disjoints $(t_{\nu-1}, t_\nu)$ et l_Δ la longueur du plus grand de ces intervalles. On déduit du théorème connu sur la continuité de $\mathrm{X}(t)$ que :

Théorème 1. — *On a presque sûrement, sur tout l'axe des t,*

$$(2) \qquad \lim_{l \downarrow 0} \sup_{l_\Delta \leq l} \sum_\nu \frac{\mathrm{D}_\nu^2}{2\,|\log \mathrm{D}_\nu|} = t'' - t', \qquad [\mathrm{D}_\nu = |\mathrm{X}(t_\nu) - \mathrm{X}(t_{\nu-1})|].$$

Soit alors Ω l'ensemble des fonctions qui vérifient à la fois cette condition (2) et la condition de convergence par laquelle nous avons défini $s(t, x)$. Une fonction $\mathrm{F}(x)$ étant donnée, désignons par Ω_F l'ensemble des fonctions $\mathrm{Y}(u)$ déduites par la transformation (1) des fonctions $\mathrm{X}(\,.\,) \in \Omega$. Le premier membre de (2) ne dépend pas de la variable, et peut se calculer en partant de $\mathrm{Y}(u)$ aussi bien que de $\mathrm{X}(t)$. Une fonction $\mathrm{Y}(u)$ qui appartienne à un des ensembles Ω_F étant donnée, on peut donc déduire t de la formule (2) (à une constante près, si l'origine n'est pas indiquée); on en déduit ensuite $s(t, x)$, puis, à une constante près, $\mathrm{F}(x)$. Par suite :

Théorème 2. — *Si* $\mathrm{F}(x) - \mathrm{G}(x)$ *n'est pas constant, les ensembles* Ω_F *et* Ω_G *sont disjoints.*

Comme, presque sûrement, $\mathrm{X}(\,.\,)$ appartient à Ω, donc $\mathrm{Y}(\,.\,)$ à Ω_F, cela signifie que, presque sûrement, on peut déduire la fonction $\mathrm{F}(x)$ (à une constante près) d'une détermination particulière de $\mathrm{Y}(\,.\,)$. Les hypothèses faites

plus haut sur $F(x)$ ne sont d'ailleurs pas nécessaires ici. Il suffit que $F(x)$ soit une fonction non décroissante; si $F(x)=x$, $u=\sqrt{2/\pi}\,t$, et $Y(u)=X(\sqrt{\pi/2}\,u)$ [voir *loc. cit.* (3)].

Les démonstrations paraîtront dans un autre Recueil.

(1) *Proc. Nat. Acad. Sci. Washington*, 42, 1956, p. 351-354.

(2) *Teoriya Veroyatnosteĭ i ee Primeneniya*, 1, 1956, p. 481-485.

(3) P. Lévy, *Compositio math.*, 7, 1939. p. 283-339; *voir* aussi *Processus stochastiques et mouvement brownien*, (Gauthier-Villars, 1948), Chap. VI, notamment th. 47.2, et, pour la suite de cette Note, l'ensemble des nos 46 et 47, et les th. 42.1 et 50.3.

(4) Cette limite peut aussi être définie comme une mesure de Hausdorff généralisée, liée à une fonction, qui est peut-être $\sqrt{2l\log 1/l}$, de l'ensemble $e_x\cap(0,\,t)$. Nous avons seulement démontré que la mesure d'ordre 1/2 (liée à $\sqrt{l}$) est nulle.

PLAN D'EXPÉRIENCES. — *Conditions d'existence d'un bloc incomplet partiellement équilibré*. Note de Mme **Monique Lafon-Augé**, présentée par M. Georges Darmois.

Les notations employées sont celles de R. C. Bose.

1. Cas où λ_1 et λ_2 sont premiers entre eux; r donné, $k<r$. — D'après l'identité de Bezout, il existe a_1 et a_2 entiers avec

$$|a_1|<\lambda_2,\qquad |a_2|<\lambda_1$$

tels que

$$a_1\lambda_1+a_2\lambda_2=1.$$

Posons

$$u=k-1$$

alors

$$n_1\lambda_1+n_2\lambda_2=ru,$$
$$a_1r\lambda_1u+a_2r\lambda_2u=ru,$$

d'où

$$(n_1-a_1ru)\lambda_1+(n_2-a_2ru)\lambda_2=0$$

λ_1 et λ_2 étant premiers entre eux, nous en déduisons

$$\boxed{\begin{aligned}n_1&=a_1ru-\lambda_2\rho\\ n_2&=a_2ru+\lambda_1\rho\end{aligned}}\qquad (\rho \text{ paramètre entier})$$

1° *Choix d'une valeur convenable du nombre de blocs b*. — n_1 et n_2 sont des entiers positifs, ce qui fournit une limitation pour ρ. Le nombre de blocs b est donné par

$$b=r\frac{n_1+n_2+1}{u+1},\qquad b=r\frac{(a_1+a_2)ru+(\lambda_1-\lambda_2)\rho+1}{u+1}.$$

La limitation imposée à ρ, fournit une limitation pour b. Les valeurs de b susceptibles de fournir un bloc incomplet partiellement équilibré sont alors connues.

2° *Recherche des autres paramètres.* — Soit b une valeur convenable. Pour qu'il existe un bloc incomplet partiellement équilibré de paramètres r, b, λ_1 et λ_2 il faut et suffit que

(A) $$(r-\lambda_1)(r-\lambda_2)=(\lambda_1-\lambda_2)[(r-\lambda_2)\rho_{12}^1-(r-\lambda_1)\rho_{12}^2]$$

étant vérifiée

$$\alpha=\frac{(v-1)\left[\sqrt{\Delta}+1-\gamma\right]-2n_1}{2\sqrt{\Delta}}$$

soit entier positif,

(A) s'écrit finalement

$$\frac{t}{n_2}=\frac{(r-\lambda_1)(r_2-\lambda_2 b)}{r(\lambda_1-\lambda_2)(b-r)}$$

et

$$\boxed{\alpha=\frac{r^2(b-r)^2k}{rb(r-\lambda_1)(r-\lambda_2)-k(r^2-\lambda_1 b)(r^2-\lambda_2 b)}}$$

2. Cas général, λ_1 et λ_2 quelconque. — Soit d leur P.G.C.D.

$$\lambda_1=\mu_1 d,\qquad \lambda_2=\mu_2 d,$$

il existe a'_1 et a'_2 entiers tel que

$$a'_1\mu_1+a'_2\mu_2=1,\qquad d(\mu_1 n_1+\mu_2 n_2)=ru,$$

donc d divise ru.

Il y a trois cas à considérer :

$$r=dr',\qquad u=du'\qquad \text{et}\qquad d=pq\qquad \text{avec}\quad r=pr',\qquad u=qr'$$

dans tous les cas nous pouvons poser

$$\boxed{\begin{aligned}n_1&=a_1 ru-\lambda_2\rho\\ n_2&=a_2 ru+\lambda_1\rho\end{aligned}}$$

avec $d\rho=\rho'$, ρ n'étant plus forcément entier.

Nous obtenons donc les mêmes expressions de t/n_2 et de α que dans le I.

3. Conclusion. — Le résultat remarquable est que α est une *fonction homographique* de k, et non, comme nous pouvions nous y attendre un quotient de deux trinomes du second degré. Nous pouvons, ainsi, obtenir facilement les valeurs entières de R rendant α entier pour chaque valeur convenable de b.

Il suffit de vérifier ensuite que t est entier positif ou nul, et de calculer les paramètres n_1, n_2, v.

Nous obtenons ainsi la liste DE TOUS LES BLOCS INCOMPLETS PARTIELLEMENT ÉQUILIBRÉS de paramètre donnés $r\lambda_1$, et λ_2 avec $b<v$.

MÉCANIQUE. — *Sur le mouvement stationnaire dans les phénomènes interfaciaux.* Note (*) de M. **André Sentis**, présentée par M. Henri Villat.

Comme exemple de mouvement stationnaire dans un cas où il existe un potentiel-vecteur des déplacements, nous considérons maintenant l'ascension d'un liquide peu visqueux le long d'une paroi plane verticale.

Le problème est à deux dimensions et si u et w représentent les coordonnées de $\vec{V}$, vecteur-déplacement permanent, les équations permanentes du mouvement s'écrivent :

$$\vec{D} = \left(At + B + e^{-\frac{t}{t_0}}\right)\vec{V}(x, z),$$

$$\tau^2\left[(\lambda + 2\mu)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \mu\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + (\lambda + \mu)\frac{\partial^2 w}{\partial x\,\partial z}\right] - 2\rho u = 0,$$

$$\tau^2\left[(\lambda + \mu)\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial z} + \mu\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (\lambda + 2\mu)\frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right] - 2\rho v = 0.$$

La solution la plus simple qui rend compte du phénomène est de la forme

$$u = 0, \qquad w = w(x, z).$$

Les équations précédentes imposent $\partial^2 w/\partial x\,\partial z = 0$ et sont satisfaites par

$$w = w_0\, e^{-\frac{x}{x_0}},$$

pourvu que

$$\mu\tau^2 - 2\rho x_0^2 = 0.$$

L'état de contrainte correspondant se réduit à un cisaillement simple

$$T = \frac{\mu\tau^2}{2t_0^2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) = -\rho\frac{x_0 w_0}{t_0^2}e^{-\frac{x}{x_0}}$$

qui s'installe au début du phénomène, en même temps que les contraintes d'élasticité et de viscosité, mais subsiste après que celles-ci se soient évanouies dans un délai de l'ordre de t_0.

Il existe un potentiel-vecteur, perpendiculaire au plan de la figure, qui a pour expression : $w_0 x_0\, e^{-\frac{x}{x_0}}$. Le signe de w_0 dépend des niveaux relatifs d'énergie des corps en contact.

Application pour l'eau. — Nous nous basons sur les mesures faites par M. H. Sentis dans le cas de l'eau à 22° ([1]), qui confirment le profil exponentiel, avec

$$x_0 = 0{,}250\ \text{cm}, \qquad w_0 = 0{,}158\ \text{cm},$$

donc

$$\mu\tau^2 = 0{,}125.$$

La théorie de la viscoélasticité nous fournit, d'autre part ([2]) :
$\mu\tau = \eta$ (coefficient de viscosité dynamique) $= 10^{-2}$ P.
On tire de là

$$\tau = 12,5\ \text{s}, \qquad \mu = 8.10^{-4}\ \text{dynes/cm}^2.$$

Il est donc inutile de recourir à la notion d'une force de surface F. D'ailleurs, si l'on cherche à exprimer cette force fictive en posant

$$d(\text{F}\cos\alpha) + \text{T}\,dx = 0,$$

avec

$$\text{tg}\,\alpha = \frac{dw}{dx}, \qquad \text{on trouve} \quad \text{F} = -\text{T}\sqrt{x_0^2 + w^2}$$

qui n'est pas constante, contrairement à l'hypothèse de base de la théorie classique. D'autre part, eu égard à l'expression complète de w :

$$w = w_0\left(\text{A}t + \text{B} + e^{-\frac{t_0}{t}}\right)e^{-\frac{x}{x_0}},$$

et la valeur de l'accélération initiale étant imposée par la pesanteur, on doit avoir :

$$\frac{w_0}{t_0^2} = g$$

donc, à la paroi :

$$\text{T}_0 = -\rho g x_0, \qquad \text{F}_0 = \rho g x_0\sqrt{x_0^2 + w_0^2};$$

soit, pour l'eau :

$$\text{T}_0 = 245\ \text{dynes/cm}^2, \qquad \text{F}_0 = 72,5\ \text{dynes/cm}.$$

C'est bien la valeur qu'obtenait H. Sentis au voisinage de la paroi, en appliquant la formule classique de la tension superficielle, valeur en accord avec celle qu'on trouvait par d'autres méthodes. Loin de la paroi, les résultats n'étaient plus constants, ce qui s'explique si l'on admet que la formule classique repose sur une base erronée, car on l'établit en posant l'équilibre d'une tranche mince de liquide, comme s'il s'agissait d'un solide au repos, tandis qu'il s'agit d'un milieu continu, où les déformations se poursuivent dans le temps, quoique infimes.

D'après ce qui précède, on a

$$t_0 = \sqrt{\frac{w_0}{g}} = 1,27.10^{-2}\ \text{cm}.$$

La petitesse de t_0 confirme que la force de viscosité $\mu\tau(\partial/\partial t)\Delta\vec{\text{D}}$, qui est dans le rapport $2t_0/\tau \# 2.10^{-3}$ avec la force de gravitation, est faible devant celle-ci.

Remarques. — 1° La partie variable du cisaillement étant

$$\text{T}_0\,e^{-\frac{x}{x_0}-\frac{t}{t_0}},$$

on voit que $\text{C} = x_0/t_0$ représente la célérité d'une onde capillaire de distorsion.

Sa valeur numérique pour l'eau, 19,7 cm/s, est en bon accord avec les observations acquises.

2° Les phénomènes interfaciaux à symétrie de révolution peuvent s'analyser de même, au moyen des fonctions de Bessel.

3° Notre théorie explique la variation de la tension superficielle dans le temps décrite par M. Quintin (³) et P. Biro.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(¹) H. Sentis, *Thèse de Doctorat*, Allier, Grenoble, 1897.

(²) A. Sentis, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 729.

(³) P. Biro, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 471.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la méthode de choc-détente.*

Note de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

On établit une formule de représentation pour le paramètre η de Eggers et Syvertson (¹), formule que l'on utilise pour relier à la géométrie de l'écoulement, la condition $\eta \ll 1$, qui, d'après ces auteurs, caractérise le domaine de validité de la méthode de choc-détente.

1. On étudie ici l'écoulement supersonique bidimensionnel, comportant une onde de choc attachée, qui prend naissance sur un profil placé dans un écoulement supersonique uniforme. La pression, la masse spécifique et l'entropie du gaz sont notées p, ρ, S et l'on a $p=\rho^\gamma \exp(S/C_v)$. Le nombre de Mach local est noté $\mathcal{M}$ et, l'angle μ est défini par $\mathcal{M}\sin\mu=1$. Le vecteur vitesse a pour composantes sur les axes Ox et Oy, $u=q\cos\theta$ et $v=q\sin\theta$. On utilise la forme canonique prise par les équations du mouvement lorsque l'on prend comme variables indépendantes des variables caractéristiques α_+ et α_-. Les lignes caractéristiques (C_+) sont celles le long desquelles α_+ varie seul. Pour abréger l'écriture des équations, on introduit ε qui prend ses valeurs, soit sur le couple de scalaires $+1$ et -1, soit sur le couple d'indices $+$ et $-$, au scalaire $+1$ étant associé l'indice $+$. Dans ces conditions, en désignant par $A_\varepsilon d\alpha_\varepsilon$ l'élément d'arc de la caractéristique (C_ε), les équations canoniques s'écrivent

$$(C_\varepsilon)\quad \begin{cases} \dfrac{2\cos^2\mu}{\gamma-1+2\sin^2\mu}\dfrac{\partial\mu}{\partial\alpha_\varepsilon}+\varepsilon\dfrac{\partial\theta}{\partial\alpha_\varepsilon}-\dfrac{\sin\mu\cos\mu}{\gamma\mathcal{R}}\dfrac{\partial S}{\partial\alpha_\varepsilon}=0 \qquad (\mathcal{R}=C_p-C_v), \\ \dfrac{\partial p}{\partial\alpha_\varepsilon}=\varepsilon\dfrac{2\gamma p}{\sin 2\mu}\dfrac{\partial\theta}{\partial\alpha_\varepsilon}; \quad \dfrac{\partial x}{\partial\alpha_\varepsilon}[\cos(\theta+\varepsilon\mu)]^{-1}=\dfrac{\partial y}{\partial\alpha_\varepsilon}[\sin(\theta+\varepsilon\mu)]^{-1}=A_\varepsilon. \end{cases}$$

2. On désigne par δ le symbole de différentiation le long d'une ligne de courant, par $\delta\sigma$ l'élément d'arc d'une telle ligne; il vient par combinaison de (C_+) et (C_-) :

$$(1)\qquad \frac{\delta p}{\delta\sigma}=\frac{2\gamma p}{\sin 2\mu}\,\frac{1-\eta}{1+\eta}\,\frac{\delta\theta}{\delta\sigma}, \qquad \eta=\frac{A_-}{A_+}\,\frac{\theta_{\alpha_+}}{\theta_{\alpha_-}}.$$

La méthode de choc-détente est obtenue en faisant l'approximation $\eta=0$. Pour justifier cette approximation, Eggers et Syvertson montrent que, sur

l'onde de choc, $\eta = \eta_{\Sigma} \ll 1$. Dans ce qui suit on fait une étude systématique de η dans tout l'écoulement pour rechercher si le résultat local $\eta_{\Sigma} \ll 1$ entraîne $\eta \ll 1$ partout.

3. Les équations (C_+) et (C_-) sont respectivement multipliées par $d\alpha_+$ et $d\alpha_-$, il vient ainsi

$$2\gamma\mathcal{R}\theta_{\alpha_+}\,d\alpha_+ + \sin\mu\cos\mu\,dS = 2\cos^2\mu[\gamma - 1 + 2\sin^2\mu]^{-1}\,d\mu - d\theta.$$

Utilisant $\xi = \alpha_+$ et $S = S(\alpha_+, \alpha_-)$ comme variables indépendantes, on voit que la forme, $-2\gamma\mathcal{R}\theta_{\alpha_+}\,d\xi + \sin\mu\cos\mu\,dS$, est fermée, d'où résulte :

$$2\gamma\mathcal{R}\frac{\partial\theta_{\alpha_+}}{\partial S} + \frac{\partial}{\partial\xi}(\sin\mu\cos\mu) = 0.$$

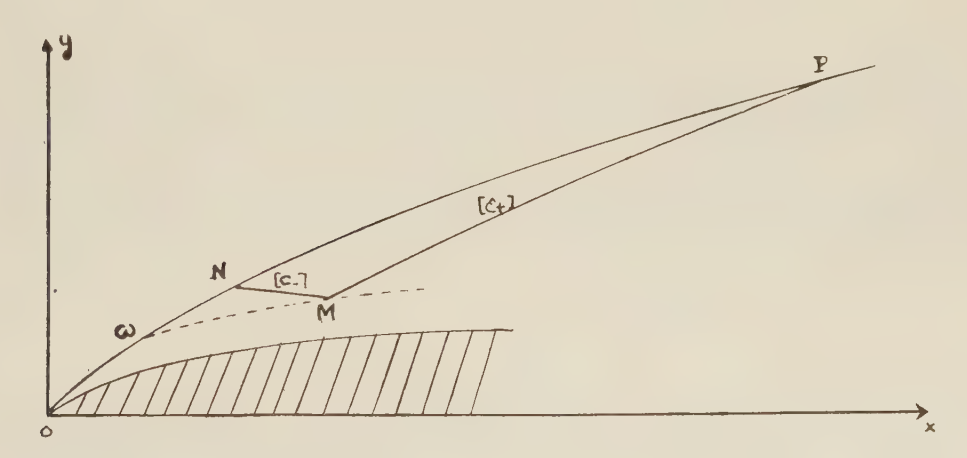
On transforme cette équation en tenant compte des équations (C_{ξ}) et de $A_-S_{\alpha_+} + A_+S_{\alpha_-} = 0$; posant alors, $G = (1-\eta)(\gamma - 1 + 2\sin^2\mu)(4\gamma\mathcal{R}\cos^2\mu)^{-1}\cos 2\mu$, il vient

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial\alpha_+\,\partial\alpha_-} = G\,\theta_{\alpha_-}\frac{\partial S}{\partial\alpha_+} = -\frac{A_+}{A_-}G\,\theta_{\alpha_-}\frac{\partial S}{\partial\alpha_-}. \tag{2}$$

La relation (2) est intégrée le long des caractéristiques (C_+) et (C_-) passant par M, soit

$$\theta_{\alpha_+}(M) = \theta_{\alpha_+}(N) - \int_N^M \frac{A_+}{A_-}G\,\theta_{\alpha_-}\,dS, \tag{3}$$

$$\theta_{\alpha_-}(M) = \theta_{\alpha_-}(P) + \int_P^M G\,\theta_{\alpha_-}\,dS = \theta_{\alpha_-}(P)\exp\left\{\int_P^M G\,dS\right\}. \tag{4}$$



On déduit une formule de représentation pour η

$$\eta(M) = (a\xi_1 + b\xi_2)(a+b)^{-1}; \qquad a = \theta_{\alpha_-}(P); \qquad b = \int_P^M G\,\theta_{\alpha_-}\,dS;$$

$$\xi_1 = \frac{A_-(M)}{A_+(M)}\,\frac{\theta_{\alpha_+}(N)}{\theta_{\alpha_-}(P)}; \qquad \xi_2 = -\frac{\dfrac{A_-(M)}{A_+(M)}\displaystyle\int_N^M \frac{A_+}{A_-}G\,\theta_{\alpha_-}\,dS}{\displaystyle\int_P^M G\,\theta_{\alpha_-}\,dS}.$$

4. De la relation (4) on déduit que θ_{α_-} garde un signe constant sur la caractéristique MP ; nous nous plaçons dans le domaine hypersonique, alors, pour des profils usuels, $\cos\mu$ reste voisin de l'unité et G varie peu, en outre, dans tout l'écoulement $G > 0$, il résulte que a et b sont de mêmes signes et que, par conséquent, η reste compris entre ξ_1 et ξ_2. On utilise (4) pour majorer $|\xi_2|$, on applique le théorème de la moyenne, on utilise le fait que G et $\cos\mu$ varient peu, enfin il est fait usage de la relation $(1+\eta)\theta_{\alpha_-} = -2A_-\chi\cos\mu$ où χ désigne la courbure des lignes de courant, et l'on obtient les estimations :

$$\xi_1 \simeq [A_+(N)\chi(N)][A_+(M)\chi(M)]^{-1}\eta_\Sigma(N)\exp\{\bar{G}(S(M)-S(N))\},$$

$$|\xi_2| < \xi_3 \simeq [A_+(Q)\chi(Q)][A_+(M)\chi(M)]^{-1}[S(M)-S(N)][S(M)-S(P)]^{-1}\exp\{\bar{G}(S(M)-S(P))\}$$

où Q désigne un point de la caractéristique NM et où $\bar{G}$ désigne quelque valeur moyenne de G. La validité de la méthode de choc-détente exige $\eta \ll 1$ ce qui est assuré si $|\xi_1| \ll 1$ et $\xi_3 \ll 1$. Si, le long d'une ligne de courant, le rapport des rayons de courbure en deux points différents reste de l'ordre de l'unité, hypothèse qui est vérifiée s'il en est ainsi sur le profil, alors les facteurs $[A_+(N)\chi(N)][A_+(M)\chi(M)]^{-1}$ et $[A_+(Q)\chi(Q)][A_+(M)\chi(M)]^{-1}$ sont de l'ordre de l'unité. Dans ces conditions le domaine de validité de la méthode de choc-détente est caractérisé par les deux conditions

$$\eta_\Sigma(N)\exp\{\bar{G}(S(M)-S(P)\} \ll 1,$$

$$\frac{S(M)-S(N)}{S(M)-S(P)}\exp\{\bar{G}(S(M)-S(P))\} \ll 1.$$

La première de ces conditions caractérise la réflexion sur l'onde de choc des ondes de détente élémentaires issues du profil, elle est une conséquence de $\eta_\Sigma(N) \ll 1$. La seconde condition qui n'est pas une conséquence du résultat de Eggers et Syvertson exige que les caractéristiques (C_+) soient beaucoup plus inclinées sur l'onde de choc que ne le sont les caractéristiques (C_-).

(1) *N. A. C. A.*, T. N. 2646-2811.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème d'unicité applicable à certains problèmes de diffraction d'ondes élastiques.* Note de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

On considère un milieu élastique indéfini et homogène, satisfaisant à certaines conditions d'encastrement et l'on se propose d'y étudier quelques modes de propagation d'ondes élastiques.

$Oxyz$ étant un système d'axes rectangulaires, les composantes du déplacement au point x, y, z étant représentées par $u(x, y)\exp(ikt)$, $v(x, y)\exp(ikt)$, o;

t désignant le temps, k donné, on suppose que sur certaines surfaces cylindriques d'équations $f(x, y) = 0$ les déplacements u et v sont nuls. Introduisant la dilatation $\theta = u_x + v_y$ et $\omega = u_y - v_x$, le système des équations de Lamé :

$$(1)\quad \begin{cases} (\lambda+\mu)\theta_x + \mu\Delta u + \rho k^2 u = 0 & (\lambda > 0,\ \mu > 0), \\ (\lambda+\mu)\theta_y + \mu\Delta v + \rho k^2 v = 0, \\ \theta = u_x + v_y, \qquad \omega = u_y - v_x \end{cases}$$

est équivalent au système

$$(2)\quad \begin{cases} (a)\ \Delta\Omega + \sigma^2\Omega = 0; & u = -\Omega_y - \Theta_x; \\ (b)\ \Delta\Theta + \tau^2\Theta = 0; & v = \Omega_x - \Theta_y; \end{cases}$$

où l'on a posé

$$\sigma^2 = \frac{\rho k^2}{\mu}, \qquad \tau^2 = \frac{\rho k^2}{\lambda + 2\mu}, \qquad \Omega = \frac{\omega}{\sigma^2}, \qquad \Theta = \frac{\theta}{\tau^2}.$$

On a le théorème : si k est réel, il existe au plus une solution Ω, Θ, u, v de (2) définie dans l'extérieur d'une courbe fermée $\mathcal{B}$ telle que :

1° $\Theta = \Theta_0 + \Theta_1$, $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1$, où Ω_0, Θ_0 respectivement solutions des équations $2a$, $2b$ sont données et Ω_1, Θ_1 satisfont aux conditions de radiation :

$$(3)\qquad \lim_{R \to \infty} \int_{C(R)} \left| \frac{\partial\Theta_1}{\partial r} - i\tau\Theta_1 \right|^2 ds = 0, \qquad \lim_{R \to \infty} \int_{C(R)} \left| \frac{\partial\Omega_1}{\partial r} - i\sigma\Omega_1 \right|^2 ds = 0;$$

$C(R)$ cercle de centre O, rayon R, $\partial/\partial r$ dérivée radiale, $\sigma.\tau > 0$.

2° $u = v = 0$ sur $\mathcal{B}$.

Il suffit de prouver que toute solution Ω, Θ des équations 2_a, 2_b définie dans l'extérieur de $\mathcal{B}$, qui satisfait sur $\mathcal{B}$ aux conditions $\partial\Omega/\partial n = \partial\Theta/\partial s$, $\partial\Omega/\partial s = -\partial\Theta/\partial n$ et qui satisfait aux conditions de radiation (3) est identiquement nulle. Séparant partie réelle et partie imaginaire dans Ω et Θ, $\Omega = \Omega' + i\Omega''$, etc. on établit d'abord comme conséquence des équations de Poisson et des conditions aux limites vérifiées par Ω', Θ' et Ω'', Θ'' et des conditions de radiation vérifiées par Ω, Θ :

$$(4)\qquad \lim_{R \to \infty} \int_{C(R)} |\Omega'|^2\, ds = 0,$$

et des formules analogues pour Ω'', Θ', Θ''.

Puis adaptant un raisonnement dû à R. Rellich [1], on utilise le développement uniformément convergent en série de Fourier de

$$\Omega' = \sum_0^\infty A_n(r)\cos n\varphi + B_n(r)\sin n\varphi,$$

avec

$$(5)\qquad A_n(r) = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \Omega' \cos n\varphi\, d\varphi,$$

r, φ coordonnées polaires, développement valable si r est assez grand. Il résulte de (4) :

$$\lim_{r \to \infty} r^{\frac{1}{2}} A_n(r) = 0; \tag{6}$$

d'autre part $A_n(r)$ défini par (5) est solution d'une équation de Bessel, donc, égal à $a_n \mathcal{J}_n(\sigma r) + b_n \mathcal{Y}_n(\sigma r)$. Utilisant les développements asymptotiques de $\mathcal{J}_n$ et $\mathcal{Y}_n$ et (6), on en déduit $a_n = b_n = 0$ ce qui complète la preuve.

(1) *Jahrb. Deutschen Math. Verein.*, 53, 1943.

RELATIVITÉ. — *Inductions électromagnétiques dans un milieu anisotrope relativiste.* Note (*) de M. **Pham Mau Quan**, présentée par M. Georges Darmois.

L'anisotropie du milieu se traduit à l'aide de la donnée en chaque point x de la variété espace-temps V_4 de trois automorphismes $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\sigma}$ de l'espace vectoriel tangent qui représentent le pouvoir diélectrique, la perméabilité magnétique et la conductivité électrique du milieu. Les équations de Maxwell admettent un système triple de variétés caractéristiques, tangentes chacune à un cône du deuxième ordre.

1. Soit D un domaine de l'espace-temps V_4 rapporté à un système de coordonnées locales (1) (x^α). On désignera par T_x l'espace vectoriel tangent en x à V_4. Soit $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta$ la métrique d'univers et u^α le vecteur vitesse unitaire attaché en chaque point x du milieu occupant D. On rappelle qu'un repère propre au point x est un repère orthonormé dont le vecteur de base $\vec{V}^{(0)}$ orienté dans le temps coïncide avec le vecteur $\vec{u}$ et les trois autres vecteurs $\vec{V}^{(i)}$ orientés dans l'espace définissent le triplan Π_x orthogonal à $\vec{u}$ qu'on appelle espace associé à la direction de temps $\vec{u}$.

Le champ électromagnétique est défini par la donnée sur V_4 de deux champs de tenseurs antisymétriques d'ordre 2, $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$. Les vecteurs inductions et champs électriques $\vec{D}$, $\vec{E}$ et magnétiques $\vec{B}$, $\vec{H}$ sont définis par

$$D_\alpha = G_{\rho\alpha} u^\rho, \qquad E_\alpha = H_{\rho\alpha} u^\rho, \qquad B_\alpha = \overset{*}{H}_{\rho\alpha} u^\rho, \qquad H_\alpha = -\overset{*}{G}_{\rho\alpha} u^\rho, \tag{1.1}$$

où l'on pose

$$\overset{*}{H}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} H^{\gamma\delta}, \qquad \overset{*}{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} G^{\gamma\delta}$$

$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ désignant le tenseur complètement antisymétrique attaché à la forme élément de volume de V_4.

Pour exprimer les relations entre inductions et champs, nous nous donnons en chaque point x de V_4 deux automorphismes $\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\mu}$ de T_x c'est-à-dire deux applications linéaires de T_x sur lui-même

$$\vec{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \vec{E}, \qquad \vec{B} = \boldsymbol{\mu} \vec{H}. \tag{1.2}$$

Nous désignons par les mêmes lettres les matrices représentatives de **ε** et **μ**, dont les éléments $(\varepsilon^{\alpha}_{\beta})$ et (μ^{α}_{β}) définissent les composantes de deux tenseurs mixtes sur V_4 qui leur sont associés.

2. **ε** et **μ** étant des automorphismes, les matrices **ε** et **μ** sont inversibles. Un champ donné définit une induction déterminée et inversement une induction étant connue, il lui correspond un champ et un seul dont elle est l'induction. On désigne par **λ** et **τ** les transformations inverses de **ε** et **μ** ou leurs matrices représentatives.

De (1.1) on tire

$$E_{\alpha} u^{\alpha} = D_{\alpha} u^{\alpha} = H_{\alpha} u^{\alpha} = B_{\alpha} u^{\alpha} = 0. \tag{2.1}$$

Les vecteurs champs et inductions sont orthogonaux au vecteur vitesse unitaire u^{α} : ce sont des vecteurs du triplan Π_x. Les automorphismes **ε**, **μ**, **λ**, **τ** doivent faire correspondre à tout vecteur du triplan Π_x un vecteur de ce triplan. Nous supposons de plus que $\vec{u}$ est vecteur propre des matrices correspondantes. Il en résulte que **ε**, **μ**, **λ**, **τ** laissent invariants $\vec{u}$ et Π_x. Ces deux conditions sont équivalentes dans un repère propre à $\varepsilon^{0}_{i} = \varepsilon^{i}_{0} = 0$, $\mu^{0}_{i} = \mu^{i}_{0} = 0$, $\lambda^{0}_{i} = \lambda^{i}_{0} = 0$, $\tau^{0}_{i} = \tau^{i}_{0} = 0$. On notera que si les matrices **ε**, **μ**, **λ**, **τ** sont symétriques, l'une des conditions précédentes entraîne l'autre.

On est amené à poser

$$\varepsilon^{\alpha}_{\beta} = \varepsilon\, \delta^{\alpha}_{\beta} + e^{\alpha}_{\beta}, \qquad \mu^{\alpha}_{\beta} = \mu\, \delta^{\alpha}_{\beta} + m^{\alpha}_{\beta}. \tag{2.2}$$

$$\lambda^{\alpha}_{\beta} = \lambda\, \delta^{\alpha}_{\beta} + l^{\alpha}_{\beta}, \qquad \tau^{\alpha}_{\beta} = \tau\, \delta^{\alpha}_{\beta} + t^{\alpha}_{\beta}, \tag{2.3}$$

où ε, μ, λ, τ sont des scalaires $(\lambda = 1/\varepsilon,\ \tau = 1/\mu)$ et e^{α}_{β}, l^{α}_{β}, m^{α}_{β}, t^{α}_{β} tels que

$$e^{\alpha}_{\beta} u^{\beta} = l^{\alpha}_{\beta} u^{\beta} = m^{\alpha}_{\beta} u^{\beta} = t^{\alpha}_{\beta} u^{\beta} = 0.$$

Le milieu considéré est dit isotrope si les transformations **ε** et **μ** sont des homothéties. On a alors [1]

$$\varepsilon^{\alpha}_{\beta} = \varepsilon\, \delta^{\alpha}_{\beta}, \qquad \mu^{\alpha}_{\beta} = \mu\, \delta^{\alpha}_{\beta}.$$

3. A partir des équations de liaison (1.2) qui s'écrivent explicitement

$$G_{\alpha\beta}\, u^{\alpha} = \varepsilon^{\rho}_{\beta}\, H_{\alpha\rho}\, u^{\alpha}, \qquad \overset{*}{H}_{\alpha\beta}\, u^{\alpha} = \mu^{\rho}_{\beta}\, \overset{*}{G}_{\alpha\rho}\, u^{\alpha}, \tag{3.1}$$

on peut exprimer les $G_{\alpha\beta}$ en fonction des $H_{\alpha\beta}$:

$$G_{\alpha\beta} = \tau H_{\alpha\beta} + (\tau - \varepsilon)(H_{\sigma\alpha} u^{\sigma} u_{\beta} - H_{\sigma\beta} u^{\sigma} u_{\alpha}) + (e^{\rho}_{\alpha} u_{\beta} - e^{\rho}_{\beta} u_{\alpha}) u^{\sigma} H_{\rho\sigma}$$
$$+ \frac{1}{4} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}\, u^{\gamma}\, t^{\delta}_{\mu}\, \varepsilon^{\mu\nu\rho\sigma} u_{\nu} H_{\rho\sigma},$$

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}$ étant les symboles de Kronecker.

4. Le champ électromagnétique $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ satisfait aux équations de Maxwell :

$$\mathcal{E}^{\delta} \equiv \frac{1}{2} \eta^{\alpha\beta\gamma\delta}\, \nabla_{\alpha} H_{\beta\gamma} = 0, \tag{4.1}$$

$$\mathcal{D}_{\beta} \equiv g^{\alpha\rho}\, \nabla_{\alpha} G_{\rho\beta} = J_{\beta}, \tag{4.2}$$

où le vecteur courant électrique J_β vérifie l'hypothèse

$$J_\beta = \delta u_\beta + \sigma_\beta^\alpha H_{\rho\alpha} u^\rho, \tag{4.3}$$

δ étant un scalaire représentant la densité propre de charge électrique et (σ_β^α) un nouvel automorphisme qui introduit la conductivité électrique du milieu, le courant de conduction $\Gamma_\beta = \sigma_\beta^\alpha H_{\rho\alpha} u^\rho$ satisfaisant à l'hypothèse d'Ohm généralisée $\vec{\Gamma} = \sigma \vec{E}$. On remarque que les équations (4.1) expriment qu'il existe un potentiel vecteur local pour $H_{\alpha\beta}$.

5. Les ε_β^α, μ_β^α, σ_β^α étant des fonctions données de x^α, les variables de champ sont les $g_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}$ qui vérifient dans le domaine D les équations de Maxwell-Einstein correspondant au schéma considéré. Les équations d'Einstein doivent déterminer les $g_{\alpha\beta}$ et u^α ; considérons en particulier les équations de Maxwell pour lesquelles nous étudions le problème de Cauchy. On se donne sur l'hypersurface S d'équation locale $x^0 = 0$, les valeurs des $(H_{\alpha\beta})$ et l'on cherche à déterminer les valeurs sur S des dérivées obliques $\partial_0 H_{\alpha\beta}$. Les équations de Maxwell sont équivalentes à l'ensemble des deux systèmes.

$$\mathcal{E}^k \equiv \frac{1}{2} \eta^{0ijk} \partial_0 H_{ij} + \Psi^k = 0, \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_i \equiv \frac{1}{\mu} \Big\{ & (g^{00} - (1 - \varepsilon\mu) u^0 u^0) \delta_i^j - \mu (e_i^j u^0 - e_i^0 u^j) u^0 \\ & + \frac{1}{\varepsilon} (g^{0\alpha} e_\alpha^0 u^j - g^{j\alpha} e_\alpha^0 u^0) u_i + \frac{1}{2} \mu g^{0\lambda} \varepsilon_{\lambda i \gamma \delta} u^\gamma t_\mu^\delta \varepsilon^{\mu\nu 0 j} u_\nu \Big\} \partial_0 H_{0j} \\ & + \Phi_i = \delta u_i + \sigma_i^\alpha H_{\rho\alpha} u^\rho \end{aligned} \tag{5.2}$$

(où Ψ^k et Φ_i sont des quantités connues sur S) et aux deux identités vérifiées sur S

$$\mathcal{E}^0 \equiv \frac{1}{2} \eta^{ijk0} \partial_i H_{jk} = 0, \tag{5.3}$$

$$\mathcal{D}^0 \equiv g^{0\beta} \mathcal{D}_\beta = \delta u^0 + g^{0\beta} \sigma_\beta^\alpha H_{\rho\alpha} u^\rho, \tag{5.4}$$

où $\mathcal{D}^0$ ne dépend pas des $\partial_0 H_{\alpha\beta}$. On note que (5.3) exprime que le tenseur H_{ij} induit sur S dérive localement d'un potentiel vecteur.

Si l'hypersurface S n'est pas exceptionnelle, l'équation (5.4) fournit la valeur de δ, les équations (5.1) déterminent les valeurs de $\partial_0 H_{ij}$ et les équations (5.2) celles de $\partial_0 H_{0j}$ sur S. Le calcul peut être poursuivi par des dérivations successives.

Les variétés caractéristiques des équations de Maxwell sont nécessairement telles que

$$\Omega \equiv \text{dét}(A_i^j) = 0, \tag{5.5}$$

où les A_i^j représentent les coefficients de $(1/\mu) \partial_0 H_{0j}$ dans (5.2). L'analyse de cette équation montre qu'il existe en général un système triple de variétés caractéristiques tangentes chacune à un cône du second ordre.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) Cf. *J. rat. Mech. Anal.*. 5, n° 3, 1956, p, 473-538.

(2) Les indices grecs varient de 0 à 3, les indices latins de 1 à 3.

(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction des paramètres relativistes d'Einstein-Kramers et de Cayley-Klein dans la théorie relativiste des fluides dotés de moment cinétique interne (spin).* Note de MM. **Burhan Cahit Unal** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude des fluides à spin relativiste peut être entreprise à l'aide de divers systèmes de paramètres ayant une variance tensorielle différente (variables d'Einstein-Kramers, de Cayley-Klein, spineurs). Il est montré ici que l'emploi d'un système d'axes mobile attaché à chaque élément de fluide permet d'établir l'équivalence de ces systèmes en leur donnant une signification géométrique simple.

Au cours de la dernière période, la théorie des fluides dotés d'une densité de moment cinétique interne (spin) a été développée pour donner une interprétation hydrodynamique des équations d'ondes de la théorie des quanta (1). On aboutit ainsi à développer une hydrodynamique relativiste d'un type nouveau dont la plus simple (fluide parfait sans interaction) correspond au fluide décrit pour la première fois par M. Weyssenhoff (2). Comme on sait, cette hydrodynamique est caractérisée en particulier par le fait que la densité de l'énergie impulsion G_μ n'est pas colinéaire à la vitesse unitaire u_μ (elle correspond donc nécessairement à l'emploi de tenseurs énergie-impulsion $T_{\mu\nu}$ non symétrique). Il a été ainsi possible de montrer que les équations de Dirac et de Pauli décrivaient des fluides de ce genre soumis à des tensions internes d'un type particulier (3).

L'étude de ces fluides repose essentiellement sur l'idée qu'ils sont constitués par des « molécules tournantes »; si bien qu'on peut les assimiler à un champ de toupies microscopiques en rotation (continu à notre échelle). Leur moment cinétique permet alors de définir une densité de moment en chaque point (comparable à une densité de spin) variable au cours du temps. La description cinématique de leur mouvement exige donc essentiellement la donnée de leur vitesse et de leur rotation propre à l'aide de paramètres convenables. Diverses propositions ont été faites en utilisant en particulier les paramètres d'Einstein-Kramers et les spineurs (4). Nous nous proposons de les unifier en nous servant de leurs expressions en fonctions d'angles d'Euler relativistes et des paramètres de Cayley-Klein.

Attachons à chaque « molécule » de notre fluide à spin un système d'axes mobile de Lorentz Σ défini par quatre vecteurs unitaires orthogonaux $a_\mu^{(\xi)}$ (les variables d'Einstein-Kramers), où (ξ) désigne le numéro du vecteur et μ ses composantes covariantes. Nous avons donc par hypothèse $a_\mu^{(\xi)}.a_\mu^{(\eta)} = \delta_{\xi\eta}$.

Nous admettrons que $a_\mu^{(4)}$ se confond avec la quadrivitesse unitaire relativiste de la « molécule » correspondante. Le système des axes du genre espace $a_\mu^{(1)}$, $a_\mu^{(2)}$ et $a_\mu^{(3)}$ peut être considéré comme lié à la molécule et caractérise sa rotation instantanée (spin).

Le mouvement instantané de la « molécule » est caractérisé par la transformation infinitésimale de Lorentz qui définit l'évolution de ce système au cours du temps, soit pour les vitesses angulaires :

$$\omega_{\mu\nu} = \frac{d}{d\tau} \alpha_\mu^{(\xi)} . \alpha_\nu^{(\xi)}$$

où $d/d\tau = a_\mu^{4} \partial_\mu$ définit la dérivée le long de la ligne d'univers suivie par la « molécule ».

La donnée de la densité invariante $\mathrm{D}(\vec{x}, t)$ et des expressions $a_\mu^{(\xi)}(\vec{x}, t)$ suffisent manifestement à caractériser le fluide.

Une autre façon de décrire le fluide consiste à se donner les valeurs $\Phi_\alpha(\vec{x}, t)$ d'un champ de spineurs (à quatre composantes complexes).

On peut se donner ainsi les six angles d'Euler relativistes et les paramètres de Cayley-Klein correspondants ([5]) qui caractérisent les différentes représentations du groupe de Lorentz. Ils permettent d'amener le système d'axe fixe origine Σ_0 sur le système mobile Σ. Soient $\psi(\vec{x}, t)$, $\theta(\vec{x}, t)$, $\varphi(\vec{x}, t)$ les trois angles d'Euler habituels (rotation propre, précession et mutation) qui amènent les axes d'espace de Σ_0 sur ceux de Σ et $\alpha(\vec{x}, t)$, $\beta(\vec{x}, t)$, $\gamma(\vec{x}, t)$ les angles qui définissent les trois rotations de l'espace vers le temps, c'est-à-dire la vitesse de la « molécule ».

Les expressions des paramètres d'Einstein-Kramers en fonction des spineurs sont, en supposant que γ_4 est diagonale :

$$(1) \qquad \mathrm{D}(a_\mu^{(1)} + i a_\mu^{(2)}) = \tilde{\Phi}^\dagger \gamma_\mu \Phi, \qquad \mathrm{D} a_\mu^{(3)} = \Phi^\dagger \gamma_5 \gamma_\mu \Phi, \qquad \mathrm{D} a_\mu^{(4)} = \Phi^\dagger \gamma_\mu \Phi$$

où $\tilde{\Phi}$ désigne le spineur conjugué de charge et γ_μ les matrices de von Neumann. L'adjoint de $\tilde{\Phi}(\vec{x}, t) = -i\alpha_2 \beta \Phi^\star(\vec{x}, t)$ est $\tilde{\Phi}^\dagger(\vec{x}, t) = i(-\Phi_4, \Phi_3, \Phi_2, -\Phi_1)\beta$ avec $\Phi^\dagger = i\Phi^\star \beta$; $\beta = \alpha_4$; $i\beta\gamma_\mu = \alpha_\mu$ et $\beta\gamma_4 = \mathrm{I}$.

La correspondance entre $\Phi(\vec{x}, t)$ et les angles d'Euler est fournie classiquement par la relation $\Phi = \mathrm{L.R.}\Phi_0$ où $\mathrm{L} = \exp[i\sigma_3(\psi/2)] \exp[i\sigma_1(\theta/2)] \exp[i\sigma_3(\varphi/2)]$ et $\mathrm{R} = \exp[\alpha_1(\alpha/2)] \exp[\alpha_2(\beta/2)] \exp[\alpha_3(\gamma/2)]$ représentent une transformation pure de Lorentz et une rotation. Soit

$$(2) \qquad \Phi = \sqrt{\mathrm{D}} \exp\left(i\sigma_4 \frac{\mathrm{A}}{2}\right) . \mathrm{R.L.} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Le spineur Φ_0 correspond tout simplement à Σ_0, car si l'on utilise les

formules (1) on obtient pour les vecteurs correspondants :

$$a^{(1)} = (1, 0, 0, 0), \qquad a^{(2)} = (0, 1, 0, 0), \qquad a^{(3)} = (0, 0, 1, 0), \qquad a^{(4)} = (0, 0, 0, 1).$$

En remplaçant Φ tiré de (2) dans (1) on trouve

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{ll} a_1^{(1)} = X_1 \cos\varphi - Y_1 \sin\varphi; & a_2^{(1)} = X_2 \cos\varphi - Y_2 \sin\varphi; \\ a_3^{(1)} = \qquad\qquad - Y_3 \sin\varphi; & a_4^{(1)} = X_4 \cos\varphi - Y_4 \sin\varphi; \\ a_1^{(2)} = X_1 \sin\varphi + Y_1 \cos\varphi; & a_2^{(2)} = X_2 \sin\varphi + Y_2 \cos\varphi; \\ a_3^{(2)} = \qquad\qquad Y_3 \cos\varphi; & a_4^{(2)} = X_4 \sin\varphi + Y_4 \cos\varphi; \\ a_1^{(3)} = U_1 \cos\theta + V_1 \sin\theta; & a_2^{(3)} = U_2 \cos\theta + V_2 \sin\theta; \\ a_3^{(3)} = U_3 \cos\theta; & a_4^{(3)} = U_4 \cos\theta + V_4 \cos\theta; \\ a_1^{(4)} = U_1, & a_2^{(4)} = U_2, \\ a_3^{(4)} = V_3, & a_4^{(4)} = W \end{array} \right.$$

où

$$X_1 = \operatorname{ch}\alpha \cos\psi - \operatorname{sh}\alpha \operatorname{sh}\beta \sin\psi;$$
$$Y_1 = (\operatorname{sh}\alpha \operatorname{sh}\beta \cos\psi + \operatorname{ch}\alpha \sin\psi) \cos\theta - \operatorname{sh}\alpha \operatorname{ch}\beta \operatorname{sh}\gamma \sin\theta;$$
$$X_2 = -\operatorname{ch}\beta \sin\psi; \qquad Y_2 = \operatorname{ch}\beta \cos\psi \cos\theta - \operatorname{sh}\beta \operatorname{sh}\gamma \sin\theta; \qquad Y_3 = -\operatorname{ch}\gamma \sin\theta;$$
$$X_4 = \operatorname{sh}\alpha \cos\psi - \operatorname{ch}\alpha \operatorname{sh}\beta \sin\psi;$$
$$Y_4 = (\operatorname{sh}\alpha \sin\psi + \operatorname{ch}\alpha \operatorname{sh}\beta \cos\psi) \cos\theta - \operatorname{ch}\alpha \operatorname{ch}\beta \operatorname{sh}\gamma \sin\theta;$$
$$U_1 = \operatorname{sh}\alpha \operatorname{ch}\beta \operatorname{ch}\gamma; \qquad U_2 = \operatorname{sh}\beta \operatorname{ch}\gamma; \qquad U_3 = \operatorname{ch}\gamma;$$
$$U_4 = \operatorname{ch}\alpha \operatorname{ch}\beta \operatorname{sh}\gamma; \qquad W = \operatorname{ch}\alpha \operatorname{ch}\beta \operatorname{ch}\gamma;$$
$$V_1 = \operatorname{sh}\alpha \operatorname{sh}\beta \cos\psi + \operatorname{ch}\alpha \sin\psi; \qquad V_2 = \operatorname{ch}\beta \cos\psi;$$
$$V_3 = \operatorname{sh}\gamma; \qquad V_4 = \operatorname{sh}\alpha \sin\psi + \operatorname{ch}\alpha \operatorname{sh}\beta \cos\psi.$$

Lorsqu'on calcule la matrice de transformation d'un vecteur de l'espace-temps en fonction des angles d'Euler en remplaçant les paramètres de Cayley-Klein par leurs expressions données à la référence [5] on obtient l'expression significative suivante :

$$\begin{bmatrix} X'_1 \\ X'_2 \\ X'_3 \\ X'_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1^{(1)} & a_1^{(2)} & a_1^{(3)} & a_1^{(4)} \\ a_2^{(1)} & a_2^{(2)} & a_2^{(3)} & a_2^{(4)} \\ a_3^{(1)} & a_3^{(2)} & a_3^{(3)} & a_3^{(4)} \\ a_4^{(1)} & a_4^{(2)} & a_4^{(3)} & a_4^{(4)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix}$$

qui montre bien que les angles d'Euler qui figurent dans $\Phi(\vec{x}, t)$ (équation (2)) sont bien les angles de rotation des « molécules » du fluide relativiste de Weyssenhoff, c'est-à-dire les angles qui amènent le système Σ sur le système Σ_0 attaché à chaque toupie en chaque point de l'espace-temps.

(1) TAKABAYASI, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 233; HALBWACHS, LOCHAK et VIGIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 692 et 744; BOHM et VIGIER, *Relativistic Hydrodynamic of rotating fluid masses*, à paraître dans *Phys. Rev.*

(2) WEYSSENHOFF, *Acta Physica Polonica*, 9, 1947.

(3) TAKABAYASI, *Hydrodynamical representation of the Dirac equation*, Supp. *Prog. Theor. Phys.* (Japan), 4, 1957, ; BOHM TIOMNO et SCHILLER, *Nuovo Cimento*, Supp. 1, 1955; TAKABAYASI, *Prog. Theor. Phys.*, 14, 1955; TAKABAYASI et VIGIER, *Description of Pauli Matter as a continuous assembly of microscopic rotating bodies*, à paraître dans le *Prog. Theor. Phys.* (Japan), 18, 1957.

([4]) *voir* en particulier : F. Gursey, *Revue de la faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul*, **21**, 1956, p. 33 et 85. Ces variables ont été aussi utilisées par Aymard, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 3133 et Takabayasi et Vigier, *loc. cit.* ([3]).

([5]) Bohm, Lochak et Vigier, *Séminaire Louis de Broglie*, exposé n° 8 (annexe), 1956.

THERMODYNAMIQUE. — *Relations entre l'entropie de fusion et la structure cristalline* (sulfates alcalins). Note de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une publication à paraître ([1]), il a été montré par l'un de nous, grâce à un parallélisme entre les équations de partition des liquides et cristaux hétéroparticulaires obéissant à l'hypothèse d'Einstein, que le critère entropique ([2]), se trouvait vérifié lorsque les énergies de vibration, rotation-libration, sont identiques dans les phases solides et liquides et lorsque les particules sont de même espèce dans ces milieux.

De nombreux résultats expérimentaux effectués par différents auteurs ([3]), et tout particulièrement grâce à la méthode de cryométrie à haute température, ont montré que les halogénures alcalins (sauf peut-être ceux de lithium) obéissaient bien à cette relation, de même d'ailleurs que les borates ([4]) et nitrates ([5]).

On aurait pu penser qu'il en serait de même pour les sulfates alcalins. En particulier le sulfate de sodium avait donné à Flood et ses collaborateurs ([6]) et James P. Coughlin ([7]) les valeurs suivantes :

	L_f (cal/mol).	T_f (Kelvin).	$\frac{L_f}{T_f} = S_f$.	$\nu = \frac{1}{3} S_f$.
Flood et Forland	6 100	1 156	5,27	1,76
James P. Coughlin	5 600	1 156	4,8	1,6

Nous sommes donc devant le cas d'un sel électrolyte fort ne vérifiant pas le critère. Cet écart important pouvant s'expliquer (avec un anion qu'on peut supposer non clivé) ([1]) par une variation dans les énergies de vibration, rotation-libration d'un ion tétraédrique, c'est-à-dire à une structure tridimensionnelle.

Cela en tout cas révèle une plus grande liberté des tétraèdres dans le liquide, explicable par la naissance de lacunes. On pourrait penser que des cations de plus en plus gros joueraient dans le cristal ce rôle, c'est-à-dire que le critère serait d'autant mieux vérifié que le cation serait plus volumineux, hypothèse vérifiée par les valeurs de $\nu = 2$ trouvées pour les sulfates de baryum et de plomb ([8]).

C'est pourquoi nous avons étudié systématiquement les relations unissant les entropies de fusion des sulfates alcalins et la nature du cation.

D'un point de vue pratique nous avons employé comme corps dissous des substances ne donnant pas de cristaux mixtes avec les sulfates, soit des fluorures du métal (9) et du sulfate de sodium dans l'étude du sulfate de cæsium (10), donnant des courbes cryométriques pratiquement horizontales, de telle sorte que dans une zone de molarité donnée, une dépression thermique molaire pour une molarité finie est égale pratiquement à la dépression thermique molaire limite.

Les résultats expérimentaux sont reproduits dans le tableau suivant :

Nom.	Point de fusion Kelvin : T_f (°C).	Chaleur de fusion : L_f.	S_f.	$\nu = \frac{1}{3} S_f$.	Rayon ionique (Å).
SO_4Li_2	1 130	2 373	2,1	0,7	0,6
SO_4Na_2	1 156	5 017	4,2	1,4	0,95
SO_4K_2	1 341	8 320	4,0	2	1,33
SO_4Cs_2	1 277	9 577	5,0	2,5	1,69

Nous noterons que la valeur de ν est d'autant plus élevée que le rayon cationique est plus grand.

Nous voyons là un rapport entre une donnée thermodynamique et une structure cristalline suggérant que les perturbations énergétiques à la fusion dans le cas d'un anion tridimensionnel sont d'autant plus faibles que leurs interactions dans le cristal sont plus faibles.

(1) G. DARMOIS et G. PETIT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(2) Mme DARMOIS-SUTRA, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1027; *J. Chim. Phys.*, **49C**, 1952, p. 38; *Colloque du C. N. R. S. :Les changements de phase*, Paris, 1952.

(3) ClK : V. S. LYASHENKO, *voir Kelley Entropy of inorganic substances*, *Bureau of Mines Bull.*, 1950, p. 477.

ClNa : HARRISON, *Thèse*, Paris, 1955.

FK : G. PETIT et Mlle CRÉMIEUX, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 360.

FNa et FLi : G. PETIT et Mlle CRÉMIEUX, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 360.

(4) ZARZYCKI, *Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 1952.

(5) NO_3Ag : NO_3Na, Y. DOUCET, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 52.

(6) H. FLOOD et F. FORLAND, *Tech. Univ. Norway Trondjheim.*, *Acta Chem. Scand.*, 1951.

(7) *Bureau of Standards*, Berkeley, 1954.

(8) CALCAGNI, *Atti Acad. Lincei*, **21**, 1912, p. 483.

(9) CALCAGNI et GRAHMANN, *Z. anorg. chem.*, **81**, 1913, p. 257.

(10) G. PETIT, *La chimie des hautes températures* (*Colloque du C. N. R. S.*, Paris, mai 1954).

ÉLECTRONIQUE. — *Note sur une méthode d'étude analogique de l'interaction dans les tubes à champs électrique et magnétique croisés.* Note (*) de M. **Bernard Epsztein**, présentée par M. Camille Gutton.

Dans les tubes à champs croisés (ou tubes M) un faisceau électronique plat émis par une cathode se meut entre un circuit permettant la propagation d'une onde H. F. retardée et une plaque portée à un potentiel négatif ou nul, par rapport à la cathode, la sole. On a donc entre sole et cathode un champ électrique statique $\vec{E}_0$. Sous l'influence de ce champ et du champ magnétique perpendiculaire $\vec{B}$, la vitesse moyenne du faisceau $\vec{v}_e$ est telle que $\vec{E}_0 + \overrightarrow{v_c \times B} = 0$. Lorsqu'une onde H. F. se propage à une vitesse voisine de v_c, il se produit une interaction; le champ de l'onde perturbe les trajectoires des électrons qui se groupent en paquets tout en lui cédant leur énergie potentielle. L'étude des mouvements électroniques est relativement peu avancée par suite, d'une part, de la difficulté des calculs théoriques et, d'autre part, à cause de l'impossibilité d'observer directement les trajectoires.

La méthode analogique décrite dans cette Communication permet l'observation directe de mouvements électroniques sensiblement identiques à ceux qui se produisent dans les tubes M. Cette méthode est basée sur les remarques suivantes :

1° Pour un observateur en mouvement à la vitesse de l'onde v_0, le champ de cette onde apparaît pratiquement comme statique;

2° Si pour un observateur au repos l'équation du mouvement d'un électron s'écrit :

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -e\left(\vec{E} + \overrightarrow{v \times B}\right),$$

cette équation devient pour l'observateur mobile :

$$m\frac{d\vec{v}_1}{dt} = -e\left(\vec{E} + \overrightarrow{(v_0 + v_1) \times B}\right).$$

Si l'on définit un champ électrique statique constant, $\vec{E}_1$ par

$$\vec{E}_1 + v_0 \times \vec{B} = 0,$$

on peut écrire dans le système mobile

$$m\frac{\overrightarrow{dv_1}}{dt} = -e\left(\vec{E} - \vec{E}_1 + \overrightarrow{v_1 \times B}\right),$$

l'indice 1 se rapportant aux coordonnées dans le système mobile. Par

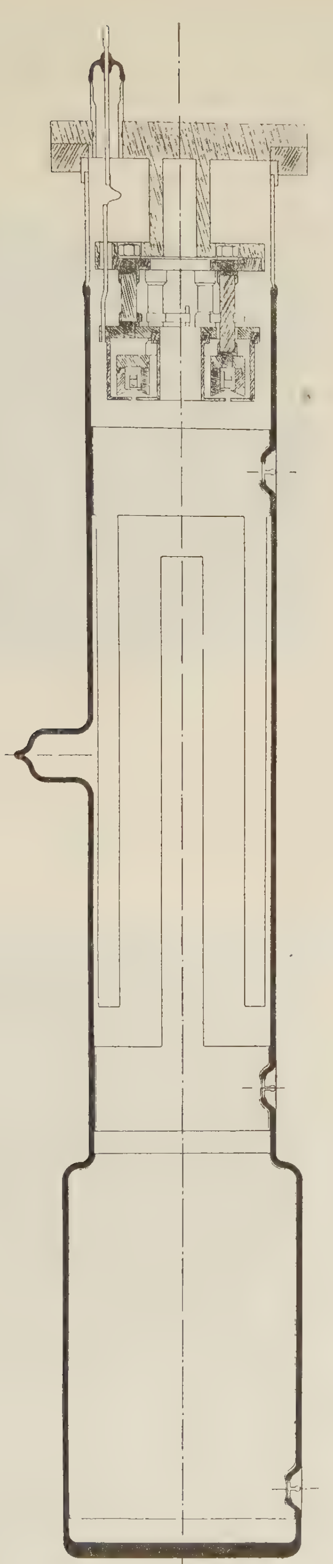




Fig. 1.

suite, les équations du mouvement dans les systèmes fixe et mobile sont identiques, à l'addition d'un champ électrique constant près. En particulier, les mouvements de perturbation ont rigoureusement même expression dans les deux systèmes.

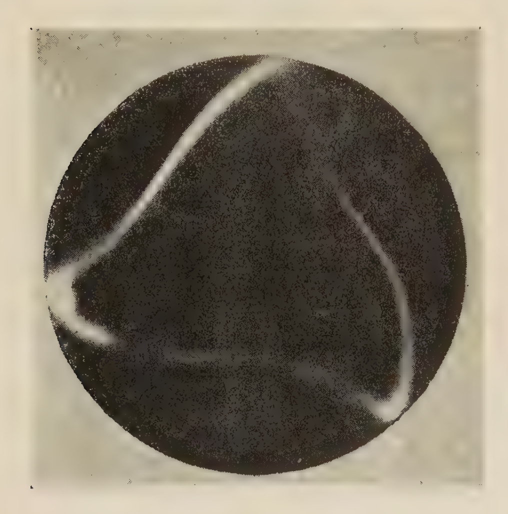


Fig. 2.

Fig. 3.

3° Une translation d'ensemble du système onde-faisceau dans la direction du champ magnétique n'affecte en rien les mouvements dans un plan perpendiculaire.

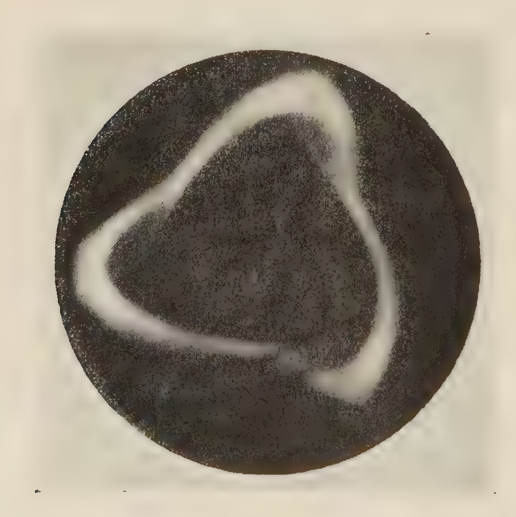




Fig. 4.

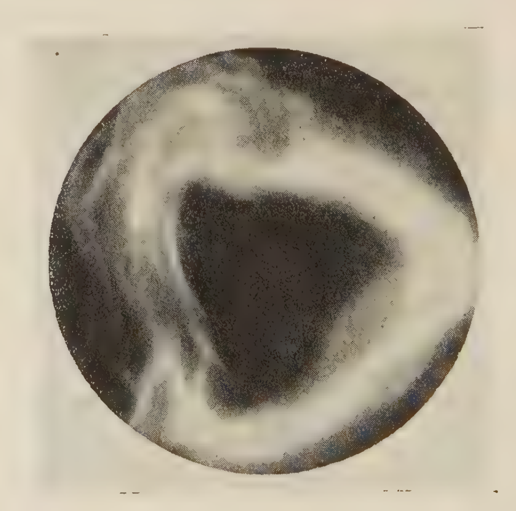


Fig. 5.

L'application de ces remarques conduit au tube analogique suivant : on crée un faisceau plat dont la vitesse est parallèle au champ magné-

tique et l'on soumet ce faisceau au champ électrostatique de tiges métalliques équidistantes situées dans un même plan et parallèles au champ magnétique; ces tiges sont portées à des potentiels alternés par rapport à un potentiel moyen qui peut être celui du faisceau, ce qui correspond au cas du synchronisme onde-faisceau. Le champ dû aux tiges simule celui de l'onde. Il suffit alors d'intercepter le faisceau par un écran fluorescent pour obtenir la forme du faisceau modulé par l'onde après un temps de transit qui dépend de la longueur parcourue et de la vitesse des électrons. En pratique, la symétrie plane est remplacée par une symétrie circulaire, ce qui permet d'éviter les effets de bout et rend le tube plus simple à construire. On a ainsi un canon annulaire produisant un faisceau tubulaire et deux peignes cylindriques interdigitaux dont les doigts sont parallèles à l'axe (*fig.* 1).

Des essais préliminaires ont été effectués sur un tube de ce type, chacun des peignes comportant trois doigts, ce qui correspond à trois longueurs d'onde sur le périmètre du faisceau. Les figures 2, 3, 4 et 5 donnent quelques images obtenues en faisant varier les divers paramètres (courant, temps de transit, différence de potentiel entre peignes, champ magnétique).

On obtient une indication tout au moins qualitative du comportement du faisceau dans les tubes M.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de l'anhydride sulfureux aux ondes millimétriques.* Note de MM. **Raymond Wertheimer** et **Maurice Clouard**, présentée par M. Eugène Darmois.

La présente Note donne les fréquences de neuf transitions nouvellement repérées dans le spectre de rotation de l'anhydride sulfureux.

Les mesures effectuées sur le spectre de l'anhydride sulfureux concernent pour la plupart des transitions se trouvant dans la gamme des ondes centimétriques. Elles ont servi de base à plusieurs déterminations des paramètres moléculaires. La plus récente semble être celle de D. Kivelson ([1]) qui permet de retrouver le spectre connu dont nous avons utilisé les résultats pour l'identification des transitions que nous avons déterminées.

L'appareillage que nous avons utilisé a déjà été décrit, en détail, par l'un d'entre nous, ainsi d'ailleurs que la méthode de mesure ([2]). L'utilisation d'un klystron V 40 C nous a permis d'étendre la gamme du spectromètre. Nous avons groupé nos résultats en séparant chacune des branches du spectre de rotation et en désignant chaque raie par la notation classique.

Branche Q :

Transitions.	Fréquence (GHz).	Transitions.	Fréquence (GHz).
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	68,972 (10)	$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	131,014 (86)
$8_{0,8} \rightarrow 8_{1,7}$	83,687 (88)	$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	129,412 (49)
$10_{0,10} \rightarrow 10_{1,9}$	104,029 (43)	$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10}$	129,514 (86)

Les moyens de calcul dont nous disposons ne nous permettent pas de garantir, dans cette bande, l'identification des trois raies de fréquences les plus élevées. Des mesures ultérieures doivent établir la vérification.

Branche R :

$5_{15} \rightarrow 6_{0,6}$	72,758 (28)	$2_{0,2} \rightarrow 3_{1,3}$	104,033 (53)
$7_{1,7} \rightarrow 8_{0,8}$	116,980 (60)		

Nous pensons que les transitions du spectre de rotation qui se trouvent dans la gamme des ondes millimétriques permettront de vérifier avec précision les valeurs des paramètres moléculaires et nous nous efforçons d'accroître les données expérimentales dans ce domaine.

(1) *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 904-908.
(2) R. Wertheimer, *Thèse Doctorat*, Paris, 1956, *Ann. Télécomm.*, 12, 1957, p. 253-277.

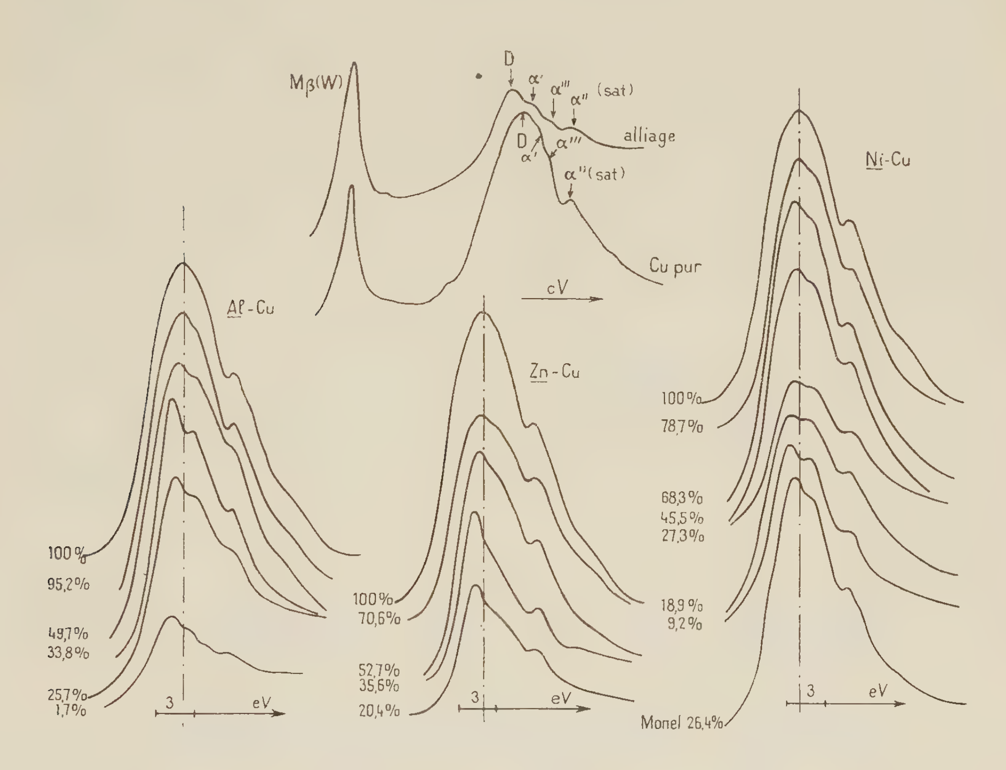
RAYONS X. — *Spectres* L *d'émission du cuivre dans différents alliages.* Note de Mme **Annie Lucasson-Lemasson**, présentée par M. Francis Perrin.

Résultats de mesures sur le spectre d'émission L du cuivre allié au nickel, au zinc et à l'aluminium.

Dans le cadre d'une étude spectrographique d'alliages, j'ai analysé les modifications de forme et de position de la bande $L\alpha$ du cuivre (transition $M_{IV,V}$ — L_{III}) allié à du nickel, du zinc et de l'aluminium, par rapport à la forme et à la position de cette bande dans le cas du métal pur.

J'ai utilisé le spectrographe à focalisation, sous vide, réalisé par Y. Cauchois (1). Équipé avec une lame de gypse, sa dispersion atteint 2,1 eV/mm dans cette région spectrale. Les spectres à comparer étaient juxtaposés sur un même cliché, et les temps de pose ajustés de façon à obtenir, autant que possible le même noircissement maximum pour les bandes étudiées. Chaque cliché donnait lieu à plusieurs microphotogrammes. Les mesures ont été faites uniquement sur ces microphotogrammes. Il est à noter que pendant tout ce travail je n'ai effectué que des mesures relatives : déplacements de raies, position de structures par rapport à une raie repère. Je n'ai effectué aucune mesure absolue, et la longueur d'onde de la bande d'émission $L\alpha$ du cuivre, par exemple, a été prise égale à 13,330 Å, valeur

retenue par Cauchois et Hulubei ([2]). De même, pour repérer les déplacements des structures de la bande Lα, je n'ai cherché à obtenir que des clichés et des microphotogrammes du cuivre pur et du cuivre dans les divers alliages étudiés, bien comparables entre eux, et à effectuer mes mesures de façon reproductible, mais non nécessairement comparable à celles effectuées dans notre laboratoire à l'occasion d'autres travaux sur le cuivre pur.



Les diagrammes de solubilité du cuivre dans du nickel, du zinc ou de l'aluminium présentent une complexité croissante. Le cuivre est soluble dans le nickel en toutes proportions et j'ai étudié un grand nombre d'échantillons, de composition indiquée ci-dessous. Dans le cas des alliages cuivre-zinc, j'ai préparé des échantillons correspondant aux phases α, β, γ et ε. Dans les alliages cuivre-aluminium des modifications de largeur et de forme de la bande Lα du cuivre avaient déjà été observées par J. Farineau ([3]) de même que dans les alliages cuivre-nickel ([4]). Leur étude spectrographique avait été abordée, il y a quelques années par Y. Cauchois et pour les alliages d'aluminium cuivre à 4 % (en poids) par Y. Cauchois et A. Guinier. Des clichés communiqués par Y. Cauchois semblaient indiquer, dans certains cas, un déplacement du maximum de la bande Lα du cuivre lors de traitements thermiques, ce que mon travail a confirmé. D'autre part, j'ai vérifié, en utilisant les intensités de courant électro-

nique croissantes, ce qui provoquait des échauffements locaux croissants de l'anticathode, que les formes et des positions de Lα se modifiaient et devenaient analogues à celles obtenues à partir d'anticathodes trempées et recuites. Or, en ce qui concerne ces spectres obtenus après traitements thermiques (soit dans un four, soit à l'intérieur du spectrographe après bombardement électronique) il semble qu'il soit difficile d'être certain qu'ils se réfèrent à une phase unique et qu'il n'y ait pas composition du spectre de Al_2Cu par exemple avec celui du cuivre en solution solide. Il n'en sera pas question ici. J'ai essayé simplement d'obtenir le spectre du cuivre en solution solide. Les nombres donnés se réfèrent à des anticathodes trempées, utilisées avec des courants électroniques croissants d'un cliché à l'autre et suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas de l'un à l'autre de modification décelable de Lα. J'ai étudié de plus les alliages suivants (les compositions sont données en atomes % de cuivre) : 25,7 % (mélange des phases θ et K), 33,8 % (phase θ), 49,7 % (phase η), 95,2 % ($Al\,Cu_9$).

Alliages.	Composition en poids Cu (%)	Composition en atome Cu (%).	Déplacement du maximum D (eV).	Distance Dα' (eV).	Distance Dα''' (eV).	Distance D min. (eV).	Distance Dα'' (eV).	Remarques.
Al Cu	4	1,7	0,7	1,7	3,0	4,0	4,9	Trempé
	45	25,7	0,6	1,5	2,7	3,9	4,6	–
	54,7	33,8	0,7	1,6	3,1	4,1	4,7	Al_2Cu
	70	49,7	0,5	1,4	2,6	3,8	4,5	Al Cu
	89,3	95,2	0,1	1,2	2,5	3,6	4,3	$Al\,Cu_9$
Ni Cu	10	9,3	0,7	1,6	2,7	4	4,9	
	20	18,9	0,6	1,5	2,6	3,9	4,5	
	30	27,3	0,5	1,3	2,5	3,7	4,3	
	47,5	45,5	0,3	1,3	2,5	3,6	4,3	
	70	68,3	0,2	1,2	2,5	3,6	4,2	
	80	78,7	0,1	1,1	2,5	3,4	4,1	
	28	26,4	0,4	1,4	–	3,9	4,4	Monel
Zn Cu	20	20,4	0,6	1,4	2,7	4,3	4,8	Laiton ε
	35	35,6	0,6	1,7	3,1	4,4	5,2	» γ Cu_5Zn_8
	52	52,7	0,3	1,3	2,5	3,8	4,4	» β
	70	70,6	0,2	1,2	2,5	3,6	4,3	» α
Cu	–	–	0	1,1	2,4	3,4	4,1	

Le tableau ci-dessus rassemble les résultats obtenus. Les valeurs données correspondent à des moyennes. L'incertitude probable sur les mesures de déplacements et sur les distances des structures à la raie mère est de 0,1 eV sauf sur la structure α''', moins apparente où elle atteint 0,2 eV. Il est à noter que les déplacemants du maximum de la raie d'émission Lα que j'ai observés ont toujours lieu vers les faibles énergies quand on passe du

cuivre pur aux alliages. Dans les microphotogrammes relatifs aux alliages, on remarque du côté des grandes énergies par rapport au maximum $L\alpha$, trois structures principales. Les deux premières correspondraient bien aux structures α' et α''' [notation de Gwinner (5)] de la bande du cuivre. La troisième faisant suite à un minimum correspondrait au premier satellite α'''. Mais ces structures sont toujours beaucoup plus apparentes dans les alliages que dans le cuivre pur.

Dans le cuivre pur et les alliages étudiés, la discontinuité d'émission est masquée par les structures. Il est, en principe, possible de localiser cette discontinuité d'après la discontinuité d'absorption L_{III}. Mais dans ce domaine spectral, les alliages doivent être préparés en couches minces d'épaisseur inférieure au micron, ce qui ne va pas sans difficulté ou impossibilité dans certains cas. Ce travail a donc dû être complété par l'étude des spectres d'absorption K des alliages cités.

(1) *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.
(2) *Tables de Constantes et données numériques*, I, 1957.
(3) J. Farineau, *J. Phys. Rad.*, 7e série, 10, 1939, p. 327.
(4) J. Farineau et M. Morand, *J. Phys. Rad.*, 7e série, 9, 1938, p. 447.
(5) Z. *Phys.*, 1938, p. 523.

LUMINESCENCE. — *Renforcement par les champs électriques de la sensibilité aux rayons X de certains produits luminescents et « photo-électroluminescence ».* Note de M. **Georges Destriau**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'auteur étudie les ondes de luminance obtenues avec divers déphasages entre champ électrique et impulsions de rayons X, les résultats semblent mettre en doute l'hypothèse de Cusano-Williams attribuant le phénomène de renforcement des champs électriques à une électroluminescence contrôlée par les radiations.

Certains produits luminescents présentent la propriété remarquable d'avoir leur sensibilité aux radiations excitatrices de courtes longueurs d'onde renforcée par les champs électriques. Cet effet renforçateur, observé d'abord sur les substances telles que CdS, ZnS : Mn dispersées dans le diélectrique d'un condensateur dont les armatures sont soumises à une différence de potentiel alternative afin d'éviter les effets de polarisation (1), a été retrouvé sur des pellicules de même nature déposées par des procédés thermiques avec électrodes au contact (2); dans ce dernier cas il est alors possible d'opérer en tension constante.

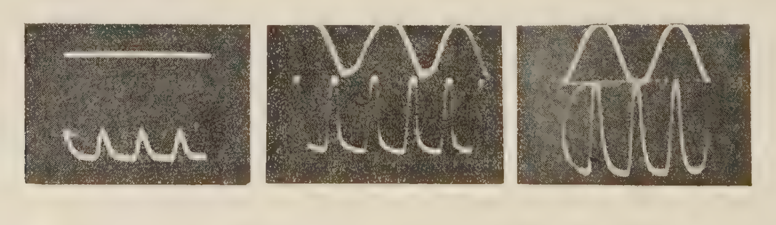
Dans les deux cas on obtient toujours un renforcement si l'irradiation est faite par un faisceau de rayons X mais, par contre, si l'irradiation est faite par les rayons ultraviolets, on obtient toujours un renforcement dans le deuxième cas (électrodes au contact) et, dans le premier cas, soit un

renforcement, soit une extinction, suivant l'intensité du faisceau excitateur ultraviolet [3].

Cusano et Williams attribuent cet effet de renforcement à une électroluminescence contrôlée par l'irradiation, le rôle de celle-ci étant d'accroître la population en électrons libres susceptibles d'être accélérés par le champ et, dans le cadre de cette hypothèse, ils proposèrent le terme de « Photoélectroluminescence » pour désigner le phénomène.

Ce point de vue n'est pas le nôtre et il a déjà fait l'objet de diverses discussions, notamment au récent Congrès de Paris sur la luminescence des solides inorganiques [4]. Les résultats nouveaux que j'apporte ci-après me paraissent peu favorables à l'hypothèse de Cusano-Williams.

La substance (CdS, ZnS : Mn) est dispersée dans le diélectrique d'un condensateur dont les électrodes sont soumises à une différence de potentiel sinusoïdale de fréquence 50 Hz. L'irradiation est produite par un petit générateur de rayons X demi-onde mais alimenté sous une fréquence exactement double (100 Hz). Dans ces conditions il y a deux émissions lumineuses durant chaque cycle de variation de la tension appliquée entre les armatures du condensateur, autrement dit il y a une émission lumineuse (excitation par les rayons X) tous les centièmes de seconde, soit donc autant d'émissions lumineuses que de maxima de tension sur la cellule. Un système déphaseur permet de décaler les maxima de luminance sur les maxima de la tension appliquée au condensateur.



1 2 3

Fig. 1. — Effet d'un déphasage entre l'onde de luminance et l'onde de tension dans l'effet électrorenforçateur.

Cliché de gauche : Onde de luminance normale excitée par un faisceau périodique de rayons X (impulsions).

Cliché du milieu : Effet de renforcement obtenu lorsque l'onde de tension (sinusoïde supérieure) est en quadrature avec l'onde de luminance.

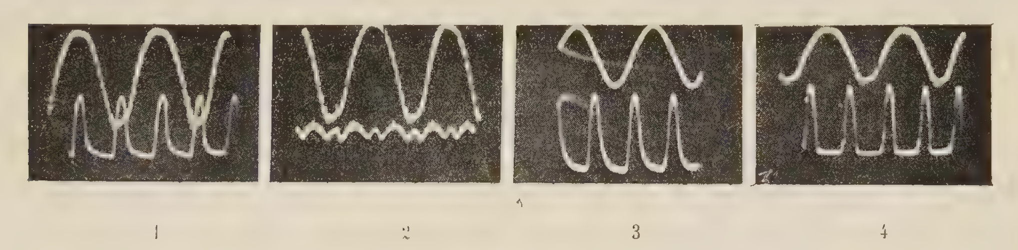
Cliché de droite : Effet de renforcement obtenu lorsque l'onde de tension (sinusoïde supérieure) est en phase avec l'onde de luminance.

Quel que soit le décalage de l'onde de luminance sur l'onde de tension, l'effet reste net.

On constate que l'effet de renforcement apparaît, bien que très légèrement réduit, même lorsque les maxima de tension sont en quadrature sur les impulsions lumineuses excitées par le générateur de rayons X (*fig.* 1). En outre, l'onde de luminance reste simple. Il ne saurait donc s'agir d'une

électroluminescence contrôlée par les radiations puisque, dans ce cas, les maxima de luminance se présentent précisément au moment où le champ accélérateur est nul. S'il s'agissait d'un phénomène d'électroluminescence provoqué par l'accélération d'électrons libérés par l'irradiation on devrait observer dans ce cas (quadrature) un premier maximum normal de luminance provoqué par l'émission X au moment où la tension appliquée à la cellule passe par zéro suivi d'un deuxième maximum (émission provoquée d'électroluminescence) au moment où la tension appliquée à la cellule est maximum.

Les résultats sont tout à fait différents dans l'effet inverse, mais plus habituel d'extinction; ici le phénomène n'apparaît qu'à la condition expresse que les impulsions lumineuses soient en phase avec les maxima de tension. Avec un montage identique au précédent dans lequel l'activateur, manganèse, a été remplacé par l'argent (sulfure de zinc présentant le phénomène d'extinction), les résultats sont représentés sur la figure 2.



1 2 3 4

Fig. 2. — Effet d'un déphasage entre l'onde de luminance et l'onde de tension dans l'effet électroextincteur. On a, de gauche à droite :

Cliché 1 : Onde de tension (sinusoïde supérieure) et onde de luminance normale (courbe inférieure) en phase, la tension n'étant pas appliquée à la cellule.

Cliché 2 : Extinction obtenue lorsque la tension « en phase » (positions relatives précédentes) est appliquée sur la cellule.

Cliché 3 : Onde de tension et onde de luminance normale en quadrature, la tension n'étant pas appliquée sur la cellule.

Cliché 4 : Effet obtenu lorsque la tension « en quadrature » (présentation précédente du cliché 3) est appliquée sur la cellule. Il n'y a pratiquement pas d'effet extincteur, noter seulement un léger aplatissement du niveau inférieur de l'onde de luminance dû à l'affaiblissement de la légère phosphorescence résiduelle entre deux impulsions successives de rayons X, phosphorescence résiduelle qui se présente alors, dans ce cas, aux époques de champ maximum.

L'effet extincteur est donc très sensible au décalage onde de luminance sur onde de tension.

Il me paraît intéressant de rappeler, pour terminer, l'effet de mémoire récemment observé dans le phénomène de renforcement [5] et qui ne s'accorde pas, lui non plus, avec l'hypothèse de Cusano-Williams. La persistance de l'effet photoélectrique dans CdS, après fin d'irradiation, n'est guère que de quelques secondes, tandis que l'effet de mémoire persiste durant plusieurs heures et même durant plusieurs jours. Après de tels temps de repos il me paraît difficile de parler d'une électroluminescence contrôlée par l'irradiation.

(1) G. et M. DESTRIAU, *Congrès de l'Electrochemical Society*, 2 au 6 mai 1954, Chicago (Abstract n° 39).

(2) D. A. CUSANO, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 546; F. E. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 547.

(3) H. GOBRECHT et H. E. GUMLICH, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 754.

(4) G. DESTRIAU, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 745.

(5) G. DESTRIAU, *Société Allemande de Physique*, Berlin, 8, 15 mars 1957 p. 15.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la mesure automatique de la dispersion (scattering) dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de Mme **VIOLETTE BRISSON-FOUCHÉ**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Un appareil a été réalisé pour effectuer automatiquement les calculs nécessaires à la mesure de la dispersion (scattering) des traces dans les émulsions nucléaires. Il est prévu pour la méthode dite de la flèche (1) avec élimination de la dispersion (scattering) parasite entre deux cellules différentes dont l'une est double de l'autre.

La mesure s'effectue comme à l'ordinaire, l'opérateur alignant à chaque cellule le fil du réticule sur la trace; mais il n'a pas besoin de noter les ordonnées successives y_n (comptées perpendiculairement à la direction générale de la trace). L'appareil donne en fin de mesure $\Sigma|D_{n,s}|$ et $\Sigma|D_{n,2s}|$, sommes des valeurs absolues des différences secondes des y_n sur les cellules s et $2s$ respectivement (s est la longueur de la petite cellule), ainsi que le nombre de cellules qui permet d'en déduire les valeurs moyennes $\langle|D_s|\rangle$ et $\langle|D_{2s}|\rangle$. L'angle moyen de dispersion entre cordes est alors immédiatement donné par la formule habituelle

$$\alpha_c = a[(\langle|D_{2s}|\rangle)^2 - (\langle|D_s|\rangle)^2]^{\frac{1}{2}}[(2s)^3 - s^3]^{-\frac{1}{2}} \text{ degrés}/100\ \mu.$$

a, coefficient dépendant du microscope et de l'oculaire.

L'ensemble de l'appareil est schématisé sur la figure 1.

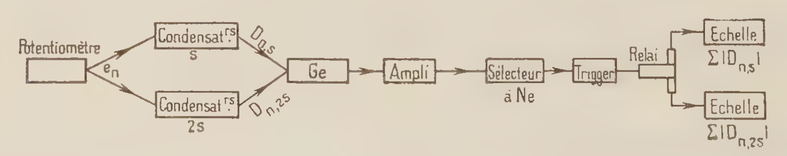


Fig. 1.

PRINCIPE. — *Premières différences.* — Un potentiomètre alimenté par une batterie d'accumulateurs est monté sur l'axe du tambour de l'oculaire; son curseur est solidaire du réticule mobile. Son corps peut tourner indépendamment du curseur, ce qui permet, après chaque pointé, de ramener le point milieu, relié à la masse, en contact avec le curseur. On obtient ainsi à chaque

mesure une tension proportionnelle aux premières différences $e_n = y_{n-1} - y_n$, en valeur algébrique.

Deuxièmes différences. — a. Cellule simple. — Il s'agit d'obtenir des tensions proportionnelles à $D_{n,s} = e_{n-1} - e_n$. Deux disques de plexiglas sont placés face à face. Le premier porte quatre condensateurs C_1, C_2, C_3, C_4 de même capacité (*fig.* 2*a*). Grâce à un petit moteur, il effectue un demi-tour après chaque pointé, puis s'arrête. Le deuxième disque est fixe et porte des plots sur lesquels viennent passer des balais argentés portés par le premier disque. Ces plots, dont l'un est relié au potentiomètre, sont disposés de manière à effectuer les opérations suivantes au cours de la rotation :

1° C_1 et C_4 se chargent à $+e_n$ et $-e_n$ respectivement.

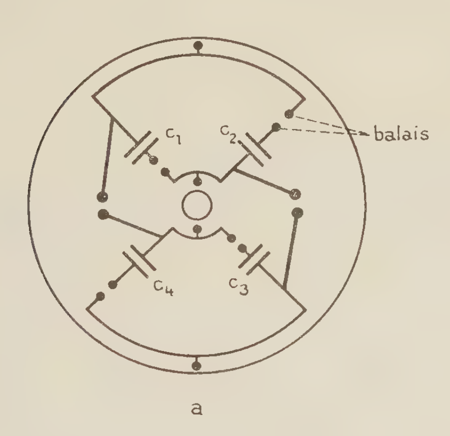
2° C_3, précédemment chargé à e_{n-1}, et C_4 sont mis en parallèle.

C_3 et C_4 ont alors chacun la charge $(1/2)(e_{n-1} - e_n) = (1/2) D_{n,s}$.

3° C_4 est chargé dans un circuit analyseur.

4° C_3 et C_4 sont mis à la masse.

C_1 se trouve alors chargé à $+e_n$, C_2, C_3 et C_4 sont déchargés. Au cours du demi-tour suivant, C_2 et C_3 se chargent à $+e_{n+1}$ et $-e_{n+1}$, C_1 et C_2 se mettent en parallèle, et C_1, alors chargé à $(1/2)(e_n - e_{n+1}) = (1/2) D_{n+1}$, est déchargé dans le circuit d'analyse. Et ainsi de suite.



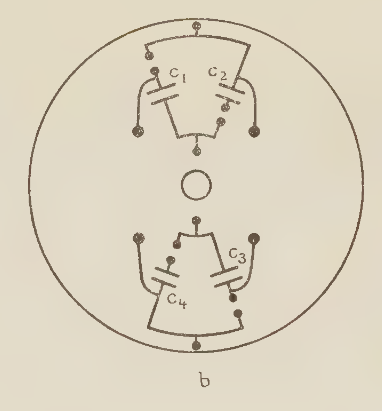


Fig. 2.

b. Cellule double. — On veut obtenir $D_{n,2s} = (e_{n-3} + e_{n-2}) - (e_{n-1} + e_n)$. Le dispositif est analogue au précédent, avec deux disques et quatre condensateurs de même valeur (*fig.* 2*b*), mais le disque mobile ne tourne que d'un quart de tour à chaque pointé. Les plots du disque fixe sont disposés de façon à effectuer les opérations suivantes :

Premier quart de tour : C_1 est chargé à $+e_{n-1}$.

Deuxième quart de tour : *a*. C_2 se charge à $+e_n$;

b. C_1 et C_2 se mettent en parallèle, chacun prend la charge $(e_{n-1} + e_n)/2$;

c. C_1 et C_4 [ce dernier chargé à $(1/2)(e_{n-3} + e_{n-2})$ au cours des rotations

précédentes] se mettent en parallèle avec leurs pôles inversés, chacun prend la charge $(1/4)\,D_{n,2s}$ que l'on envoie dans le circuit analyseur.

d. C_3, C_4 et C_1 sont mis à la masse;

C_1, C_3 et C_4 sont maintenant déchargés. C_2 conserve la charge $(1/2)(e_{n-1}+e_n)$. Pendant le troisième quart de tour, C_3 se charge à $+e_{n+1}$; pendant le quatrième, C_4 se charge à $+e_{n+2}$, C_3 et C_4 sont mis en parallèle, ainsi que C_2 et C_3 qui prennent la charge $[(e_{n-1}+e_n)-(e_{n+1}+e_{n+2})]/4=D_{n+2,2s}$; C_4 conserve sa charge qui servira au sixième quart de tour.

On obtient donc une valeur de $D_{n,2s}$ tous les deux pointés (méthode sans chevauchements).

Circuit de décharge. — *a.* Il faut d'abord prendre la valeur absolue de la décharge. On utilise un pont de diodes au germanium montées comme l'indique la figure 3. Selon le signe de la charge du condensateur, la décharge se fait à travers l'une ou l'autre branche du pont; elle est toujours positive à la sortie.

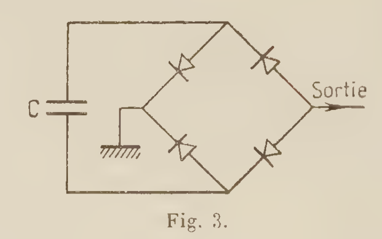


Fig. 3.

b. L'impulsion de décharge passe ensuite à travers un amplificateur à courant continu, dont la linéarité et la fidélité ont été vérifiées.

c. On enregistre la valeur de cette décharge en la transformant en un nombre d'impulsions proportionnel à sa hauteur. Dans ce but, 30 néons sont réunis par une de leurs bornes à l'arrivée de l'impulsion de décharge et par l'autre à un pont de résistances donnant des tensions croissant de 4 V en 4 V. La différence de potentiel aux bornes du premier néon est réglée à 4 V en dessous de sa tension d'allumage. Lorsque l'impulsion de décharge, dont le front de montée est un peu oblique à cause des selfs parasites, atteint $4n$ volts, n néons s'allument successivement. L'établissement du courant dans chaque néon donne une impulsion.

L'alimentation du potentiomètre et le gain de l'amplificateur sont réglés de façon telle que l'unité de D (comptée en divisions du tambour de l'oculaire) corresponde à 4V dans l'impulsion de décharge. Le nombre d'impulsions venant des néons à chaque pointé est alors égal à $|D|$ tant que $|D|\leq 30$; en pratique $D>30$ correspond à des grands angles exceptionnels et repérables à vue.

Comptage. — Les impulsions d'allumage des néons sont mises en forme, puis envoyées dans deux échelles, commandées par un relais. A la fin de la mesure,

on a dans une échelle $\Sigma|D_{n,s}|$ et dans l'autre $\Sigma|D_{n,2s}|$. Un compteur mécanique enregistrant le nombre de cellules permet d'obtenir $<|D_{n,s}|>$ et $<|D_{n,2s}|>$.

Pour vérifier la précision et la fidélité de l'appareil on a répété 34 fois une même mesure composée de 35 valeurs de y. L'angle à obtenir était $\alpha = 0,212^\circ/100\,\mu$. La moyenne des 34 mesures a donné : $\alpha = 0,213^5 \pm 0,011$, correspondant à une dispersion de 5,2 %, petite devant l'erreur statistique qui est de 20 %.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) K. Gottstein, M. G. K. Menon, J. H. Mulvey, C. O'Ceallaigh et O. Rochat, *Phil. Mag.*, 1951, p. 42-708.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation chromatographique sur papier des anions minéraux contenant du soufre.* Note de Mlle **Yvette Servigne** et M. **Clément Duval**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude préliminaire de la séparation chromatographique sur papier, soit avec le mélange butanol-eau, soit avec le mélange isopropanol-eau, de divers anions contenant du soufre.

Nous avons entrepris une étude de séparation rapide des anions suivants, sur quelques microgrammes : S^{--}, SH^-, SO_3^{--}, $S_2O_5^{--}$, SO_4^{--}, SO_4H^-, $S_2O_7^{--}$, $S_2O_3^{--}$, $S_2O_6^{--}$, $S_4O_6^{--}$, $S_2O_8^{--}$. L'étude des dithionites (hydrosulfites), trithionates et pentathionates, hexathionates et de l'acide de Caro a été réservée.

Jusqu'ici nous avons opéré par chromatographie ascendante et unidimensionnelle sur papier d'Arches 302, avec des durées d'ascension de 16 h (temps qui a été trouvé le plus favorable). Les deux dissolvants utilisés sont des mélanges *n*-butanol 75 % + eau 25 %, d'une part et isopropanol 75 % + eau 25 % en volume, d'autre part, tout au moins parmi ceux qui nous ont donné des résultats acceptables. La distinction et le repérage des taches se fait par vaporisage des réactifs suivants :

Solution de fuchsine acide à 0,02 % dans l'eau pour les sulfites;

Solution aqueuse de nitrate d'argent à 1 % environ pour les sulfures;
les ions $S_2O_5^{--}$, SO_4^{--}, $S_2O_6^{--}$, SO_4H^-, $S_4O_6^{--}$, $S_2O_7^{--}$ ont été révélés par une nouvelle technique, car les réactions proposées jusqu'ici sur papier ne montrent pas assez de sensibilité : on utilise une solution saturée de benzidine dans l'éthanol puis, aussitôt, une solution de permanganate de potassium N/100 environ; les anions donnent alors une tache bleue sur fond brun; la limite de sensibilité observée est 5 μg dans une goutte de 0,01 ml. Remarquons que la

goutte d'eau pure prise pour témoin permet d'observer entre benzidine et permanganate, une coloration bleue très faible mais qui se trouve considérablement renforcée par la présence de sulfate, par exemple. La sensibilité de cette réaction diminue légèrement quand le sulfate a été mis au contact du dissolvant dans la cloche chromatographique.

Les thiosulfates se révèlent avec une solution de chlorure de fer-III à 1 % environ et une solution de fer-III cyanure de potassium de même concentration, ce qui fournit une tache bleu vert. Pour le cas des persulfates, il suffit de vaporiser, d'après une réaction bien connue, une solution de benzidine à 0,05 % dans l'acide acétique dilué.

A l'aide du dissolvant butanol-eau, nous avons mesuré le R_f dans le cas de divers sels alcalins et nous avons constaté que seuls les ions $S_2O_8^{--}$ et $S_2O_7^{--}$ avaient migré; les ions SO_3^{--} et $S_4O_6^{--}$ n'accusaient qu'une montée insignifiante et tous les autres présentaient un R_f nul. On peut donner le tableau suivant comme résultat d'un grand nombre d'essais, pour les ions pris individuellement:

Ions....	SO_4^{-}	S_2O_3	S_2O_8	S_2O_6	SO_3^{-}	S	$S_2O_5^{--}$	SO_4H	S_4O_6	S_2O_7
R_f.....	0	0	0,36	0	0,03	0	0	0	0,02	0,57

Il est donc facile de distinguer le persulfate du pyrosulfate et de tous les autres ions à base de soufre, en particulier du sulfate. Pour obtenir des taches circulaires, nous conseillons d'opérer avec des solutions à 0,1 % environ.

Avec le dissolvant isopropanol-eau, en utilisant des solutions allant de 0,25 à 1 %, on observe que cette fois, les sulfates se distinguent des hydrogénosulfates, que les sulfites et les sulfates tout en se déplaçant restent toujours au-dessous des persulfates et en sont nettement séparés; par contre, ces derniers ne sont plus séparés des pyrosulfates; On trouve en effet les nombres du tableau suivant :

Ions...	SO_4^{--}	$S_2O_3^{--}$	$S_2O_8^{--}$	$S_2O_6^{--}$	SO_3^{--}	S^{--}	$S_2O_5^{--}$	SO_4H^{-}	$S_4O_6^{--}$	$S_2O_7^{--}$
R_f.....	0,43	0,35	0,50	0,38	0,11	0,32	0,34	0,33	0,39	0,51

qui montre trois régions principales pour les taches, soit R_f 0,11, 0,35 et 0,50. Les résultats paraissent donc encore incomplets et il faut, de toute nécessité, essayer de nouveaux solvants; cependant, il faut remarquer que tous les ions étudiés ici ne peuvent se trouver mélangés dans la même goutte par suite de leur antagonisme et ainsi le problème global se trouve simplifié de ce fait.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques de l'École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le di-iodure de niobium.*

Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Lebeau.

Il existe un di-iodure de niobium NbI_2 obtenu en réduisant le tri-iodure NbI_3 par l'hydrogène.

Un sous-iodure de niobium a été obtenu par F. Kötösy [1] en décomposant le pentaiodure par la chaleur. Cet auteur propose, pour ce composé, deux formules probables : $Nb_6\,I_{14}$ et $Nb_2\,I_5$ et fait remarquer que cette dernière permettrait de le considérer comme un mélange de $Nb\,I_3$ et de $Nb\,I_2$.

Le triiodure que nous employons pour nos recherches est préparé par action de l'iodure d'aluminium fondu sur le pentoxyde de niobium [2].

Un courant d'hydrogène pur est dirigé sur la prise d'essai de triiodure contenue dans une nacelle en quartz, elle-même placée dans un tube en silice. Un four électrique tubulaire maintient ce dernier à une température homogène pouvant atteindre 1 000°.

L'iode et l'acide iodhydrique dégagés au cours de la réaction sont retenus par deux absorbeurs soudés au tube expérimental, chacun d'eux contenant 25 ml d'un mélange constitué par 35 ml d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 2,5 % et de 15 ml d'eau oxygénée à 6 % en volume.

La réduction commence vers 300° mais à cette température l'équilibre n'est atteint que par un chauffage très prolongé. Par contre, si l'on opère à 300° pendant 5 h, puis que l'on passe à 400° pendant 6 h, le dégagement d'iode et d'acide iodhydrique est terminé et la nacelle renferme alors un nouveau composé cristallisé, répondant à la formule : $Nb\,I_2$, de couleur gris-noir. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats de plusieurs expériences.

		I.	II.	III.	IV.
Prise d'essai de NbI_3		2,1235	1,3015	0,7875	0,8832
Poids de NbI_2 obtenu		1,5752	0,9477	0,5280	0,6379
% d'iode total dégagé		28,4	27,1	27,0	27,4
Composition de NbI_2	Nb %	26,2	26,5	26,4	26,6
	I_2 %	71,4	73,6	–	73,1

(Calculé % pour NbI_2 : Nb 26,79; I_2 73,21)

Ce diiodure de niobium a une densité de 5,17-5,18 (14°) prise dans un éther de pétrole de poids spécifique déterminé. Il est insoluble dans les solvants organiques usuels : acétone, benzène, chloroforme, dioxane, éthanol, éther, éther de pétrole, méthanol, sulfure de carbone et tétrachlorure de carbone. Il est très lentement décomposé par l'eau et l'ammo-

niaque à froid, plus rapidement à chaud, en donnant du pentoxyde de niobium. Par contre, les acides chlorhydrique et nitrique agissent rapidement alors que l'acide sulfurique n'agit à une vitesse appréciable qu'à partir de 100°.

Par chauffage dans l'hydrogène entre 400 et 1 000°, le diiodure de niobium subit une réduction complète en donnant l'hydrure de formule Nb H. L'iode libéré correspond à 72,9-72,4-72,8 % de la prise d'essai de diiodure (calculé % pour NbI_2 : iode 73,21). D'autre part, le résidu représente 27,3-27,2 % de la prise d'essai (calculé % pour NbI_2 : Nb 26,79 et Nb H 27,56).

La composition de cet hydrure a été confirmée par le dosage du niobium sous forme de pentoxyde et par celui de l'hydrogène. Pour réaliser cette dernière détermination, l'hydrure a été attaqué par le sulfate acide de potassium fondu [3], sous vide préalable. Le volume d'hydrogène contenu dans les gaz recueillis, après refroidissement, correspondait à la quantité de cet élément combiné au niobium dans Nb H.

En résumé, la réduction du triiodure de niobium par l'hydrogène de 300 à 400° conduit au diiodure de formule NbI_2 dont nous venons de donner quelques propriétés.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 838.

(2) M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 263; *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 886.

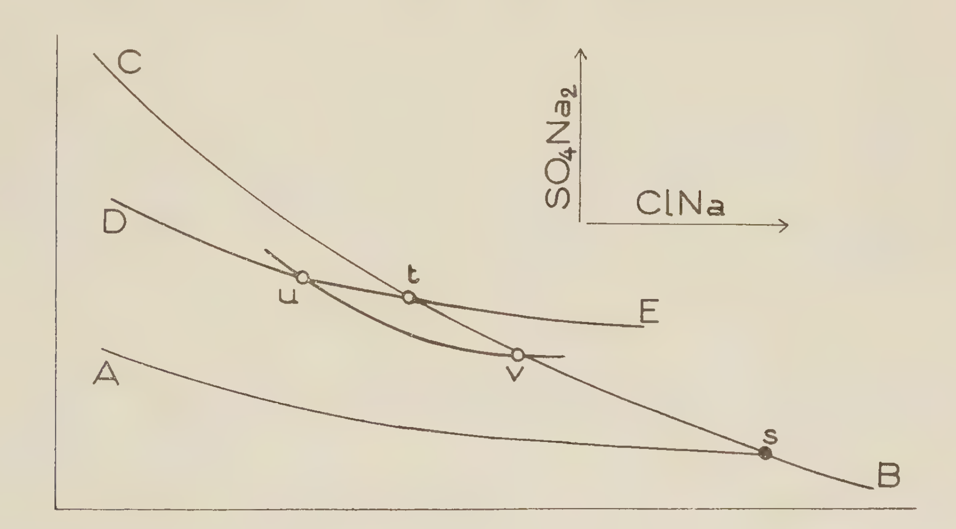
(3) Marignac, *Comptes rendus*, 66, 1868, p. 180.

CHIMIE MINÉRALE. — *Déshydratation ménagée de l'hydrate* SO_4Na_2, $7H_2O$ *en solution aqueuse*. Note (*) de M. **Pierre Silber**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des équilibres métastables dans le système ternaire H_2O—ClNa—SO_4Na_2 permet de caractériser l'existence d'un nouvel hydrate secondaire du sulfate de sodium : SO_4Na_2, $6H_2O$.

Les études de solubilité qui intéressent des équilibres métastables sont peu nombreuses. C'est ainsi qu'aucun système faisant intervenir l'hydrate SO_4Na_2, 7 H_2O ne semble avoir été établi. Une telle étude présente pourtant un intérêt certain. On sait qu'à la suite d'une modification de la composition de la solution ternaire qui la renferme, une phase solide hydratée peut perdre de son eau, et qu'en fait on dispose alors d'une méthode de déshydratation par voie humide très souple et moins brutale que la méthode classique par voie sèche [1]. De plus, les différents stades que la déshydratation peut manifester sont aisément repérés par détermination de la composition des phases solides au moyen de la méthode des restes, applicable en système ternaire.

Nous avons donc entrepris l'étude de la déshydratation de l'hydrate SO_4Na_2, $7 H_2O$ en solution aqueuse ternaire de sulfate et de chlorure de sodium. Le chlorure de sodium a été choisi comme troisième constituant parce qu'il ne risquait guère de compliquer les équilibres, et surtout parce que son dosage précis est facile. Il importe en effet de connaître avec la meilleure précision possible la composition des solutions et celle des restes qui leur correspondent afin de faciliter l'identification des phases solides par la méthode graphique d'analyse indirecte. Notre étude est limitée à la température de 20° C, voisine de l'ambiante, pour limiter le nombre des difficultés d'ordre expérimental. Nos équilibres étant tous métastables, il suffit d'un germe de sulfate de sodium décahydraté, ou d'un sel isomorphe, pour les détruire. Le mode de représentation généralement adopté pour une coupe isotherme d'un système ternaire de solubilité est le triangle rectangle dans lequel le sommet privilégié de l'angle droit est réservé au point qui figure le solvant. Notre figure se conforme à cet usage, mais elle n'est pas tracée à échelle. Elle schématise simplement les équilibres remarquables.



Rappelons tout d'abord que suivant la teneur en chlorure des solutions, les équilibres stables font intervenir soit le sel de Glauber (branche A*s*), soit le sulfate anhydre (branche *s*B). Ces deux solides coexistent au sein de solution constante *s* ([2]).

Le sulfate anhydre, métastable en toute solution titrant moins de chlorure que la solution *s*, se maintient néanmoins comme phase solide jusqu'à des teneurs voisines de 1 g de chlorure pour 100 g de solution saturée (branche C*s*). Sa solubilité, rapportée à 100 g d'eau, dépasse alors 50 g alors que celle du décahydrate n'est que de 19 g dans les mêmes conditions.

La branche DE figure la ligne de saturation de l'heptahydrate. Le point *t* correspond à la déshydratation de ce dernier selon l'équilibre :

$$SO_4Na_2, 7H_2O \rightleftharpoons SO_4Na_2 + \text{solution } t.$$

Ses coordonnées sont : 7,71 ± 0,01 g NaCl et 23,40 ± 0,02 g SO_4Na_2 pour 100 g de solution.

L'heptahydrate doit être labile par rapport au sulfate anhydre dans les solutions qui renferment plus de chlorure que la solution constante *t* (branche *t*E). Pourtant, sa déshydratation se déclenche avec des retards qui peuvent dépasser un mois. Au cours d'une transformation lente qui nécessite six semaines d'agitation en moyenne, le système peut évoluer jusqu'en *t*. Mais il peut tout aussi bien donner naissance à deux nouvelles solutions constantes, *u* et *v*, caractérisées comme suit :

u : $SO_4Na_2, 7H_2O \rightleftharpoons SO_4Na_2, 6H_2O + \text{solution } u$;

7,43 ± 0,01 g ClNa et 23,64 ± 0,02 g SO_4Na_2 pour 100 g de solution;

v : $SO_4Na_2, 6H_2O \rightleftharpoons SO_4Na_2 + \text{solution } v$;

7,77 ± 0,01 g ClNa et 23,32 ± 0,02 g SO_4Na_2 pour 100 g de solution.

Comme dans nos conditions expérimentales les solutions constantes ne peuvent correspondre qu'à des équilibres invariants, les vérifications qui les concernent sont immédiates. Il suffit de modifier leur composition en élevant, par exemple, leur teneur en chlorure. Une fois l'équilibre rétabli, elles doivent retrouver leur composition initiale par suite de la déshydratation de la phase solide riche en eau qu'elles renferment. A chaque stade de cette déshydratation, des analyses de restes renseignent sur la composition globale des phases solides restantes. L'opération inverse, hydratation progressive de la phase solide pauvre en eau, se réalise de la même manière mais en abaissant cette fois le titre en chlorure des solutions. Les trois solutions constantes, *t*, *u* et *v*, ont fait l'objet de telles vérifications, par hydratation et par déshydratation. Notons, en particulier, qu'aux erreurs expérimentales près, la composition des solutions *u* et *v* reste inchangée tant que la teneur moyenne en eau est comprise entre 7 et 6 moles/mole de sulfate pour les solides de la solution *u*, entre 6 et 0 moles d'eau par mole de sulfate pour les solides de la solution *v*. Le nouvel hydrate SO_4Na_2, 6 H_2O se trouve donc nettement caractérisé par les deux solutions constantes qui limitent sa ligne de saturation *uv*.

Le nouvel hydrate secondaire SO_4Na_2, 6 H_2O ne constitue qu'un des stades possibles lors de la déshydratation ménagée de l'heptahydrate en solution aqueuse. D'autres hydrates semblent se former. Un Mémoire précisera les conditions de leur formation ainsi que les particularités dues au caractère métastable des équilibres étudiés.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) R. ROHMER, *Ann. Chim.*, 11e série, 11, 1939, p. 611.

(2) A. CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, 10e série, 12, 1929, p. 9.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les deux oxydes du rhénium IV.* Note de MM. **WILLIAM FREUNDLICH** et **ALFRED DESCHANVRES**, présentée par M. Louis Hackspill.

Étude du mécanisme de la pyrolyse de ReO_4NH_4 et de ReO_3. Réduction des oxydes ReO_3 et Re_2O_7 par le rhénium. Identification chimique et radiocristallographique des deux phases $ReO_{2,1}$ et ReO_2.

La thermolyse de ReO_4NH_4 met en évidence deux phases cristallines de composition $ReO_{2,1}$ et ReO_2; la première apparaît seule si la température ne dépasse pas 550°; elle donne irréversiblement la seconde au voisinage de 600°. Cette dernière phase se manifeste seule dans la réduction des oxydes de rhénium par le métal et aussi dans la dissociation de l'oxyde ReO_3.

L'analyse chimique des gaz indique que la décomposition sous vide ou sous courant de gaz inerte revient à la réaction

$$2\,ReO_4NH_4 \rightarrow 2\,ReO_2 + 4\,H_2O + N_2,$$

qui est appréciable dès 350°, et totale en 4 h, à 500°. (Une perte de rhénium, inférieure à 10 %, vaporisé comme Re_2O_7, est observée). De multiples analyses de la phase solide manifestent toutes un excès d'oxygène sur la composition ReO_2. Cette phase est caractérisée par les distances interréticulaires suivantes :

d(Å)...	3,38.	2,40.	1,69.	1,59.	1,395.	1,200.
I rel......	F	F	F	f	f	tf

En opérant sous vide, la transformation de cette phase en ReO_2 s'accompagne d'un faible départ de Re_2O_7; les essais de passage inverse même sous pression de Re_2O_7 ont échoué.

Les mélanges $Re + ReO_3$, en proportions variables, chauffés en tube scellé à 500° ne donnent la phase ReO_2 seule que pour la composition $Re + 2\,ReO_3$; pour les mélanges moins riches en rhénium, ReO_3 subsiste. C'est au contraire le rhénium qui subsiste pour les mélanges plus riches en métal.

ReO_2 est caractérisé par les distances interréticulaires suivantes, qui correspondent à une structure cristalline bien différente de la précédente :

d(Å)..........	3,64	2,86	2,40	2,30	2,14	1,93	1,74	1,69	1,65	1,63	1,53
I rel...........	TF	F	TF	m	tf	m	tf	F	m	m	f

Magneli (1) a obtenu cette même phase, comme nous à partir d'un mélange $Re + ReO_3$ et il en a déterminé sa structure; système orthorhombique : $a = 4{,}810$, $b = 5{,}643$; $c = 4{,}601$ Å.

L'étude du mécanisme de cette réaction nous a montré que deux phénomènes au moins interviennent :

1° formation de ReO_2 à partir de ReO_3 seul :

$$4ReO_3 \rightarrow 2ReO_2 + Re_2O_7 + \frac{1}{2}O_2.$$

2° Réaction hétérogène gaz-solide par utilisation du Re_2O_7 vapeur et de l'oxygène libéré par la précédente :

$$\underset{\text{gaz}}{Re_2O_7} + \frac{1}{2}O_2 + 2Re \rightarrow 4ReO_2.$$

En effet, la présence de ReO_2 a été détectée dans le résidu laissé par la dissociation de ReO_3 sous vide avec paroi froide sur laquelle se condense Re_2O_7, et — dans une autre expérience — par réaction en tube scellé de la phase vapeur précédemment formée ($Re_2O_7 + 1/2\,O_2$) sur le rhénium. La pyrolyse de ReO_3 n'a donc pas lieu suivant la réaction admise jusqu'a présent ([2]) :

$$3ReO_3 \rightarrow ReO_2 + Re_2O_7.$$

Par ailleurs, nous avons obtenu ReO_2 à partir du rhénium et de Re_2O_7 vapeur

$$2\underset{\text{vap.}}{Re_2O_7} + 3Re \rightarrow 7ReO_2.$$

En résumé, il existe deux phases cristallines voisines $ReO_{2,1}$ et ReO_2 ; la dernière seule est stable. Nous avons obtenu ReO_2 par deux chemins : à partir de ReO_3 seul, ou à partir de Re_2O_7 vapeur; dans ce cas le rhénium est nécessaire, avec ou sans présence d'oxygène.

([1]) *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 1038.
([2]) Biltz, Wrigge et Meisel, *Nachr. Gotting. Ges.*, 2, I-II, 1934, p. 163.

(*Chimie minérale, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide α.α-dipara-anisylsuccinique.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Claude Bobin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'extension de la méthode générale de préparation des diacides α.α-diarylés au dipara-anisylacétonitrile permet l'obtention très aisée de l'acide α.α-dipara-anisylsuccinique et de nombreux dérivés fonctionnels de celui-ci.

Poursuivant des recherches sur les diacides α.α-diarylés, inaugurées par l'un d'entre nous en 1939 ([1]) par la première préparation de l'acide α.α-diphénylsuccinique inconnu jusqu'à cette date, il nous a paru intéressant d'étendre la

méthode générale de préparation des diacides α.α-diphénylés [2] du type

$$(C_6H_5)_2C(CO_2H)-(CH_2)_n-CO_2H,$$

et dont nous avons préparé tous les termes depuis $n=1$ jusqu'à $n=11$ inclus, à des nitriles aromatiques autres que le diphénylacétonitrile et susceptibles comme ce dernier d'être sodés par l'amidure de sodium.

Parmi ceux-ci, l'un des plus accessibles nous a semblé être le nitrile dipara-anisylacétique préparé à partir de l'aldéhyde anisique par transformation en cyanhydrine [3] et condensation ensuite de cette dernière avec de l'anisol en présence de SO_4H_2 [4] d'après

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4CHO \xrightarrow{+CNH} p\text{-}CH_3OC_6H_4-CHOH-CN$$

$$\xrightarrow[CH_3OC_6H_5]{+SO_4H_2} \begin{matrix} p\text{-}CH_3OC_6H_4 \\ p\text{-}CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH-CN$$

(I)

Nous avons d'ailleurs pu améliorer la deuxième phase de cette préparation, souvent assez capricieuse, en utilisant de l'acide sulfurique préalablement chauffé, ce qui la rend ainsi parfaitement régulière et porte son rendement de 75 %, dans les meilleurs cas, à toujours au moins 86 %.

Le nitrile diphénylanisylacétique de F 154° se prête exactement de la même façon que le nitrile diphénylacétique à l'action, en milieu benzénique, de l'amidure de sodium et peut ensuite être transformé à l'aide de l'ester bromacétique en acide dipara-anisylsuccinique par un processus en tous points analogue à celui qui permet de passer du nitrile diphénylacétique à l'acide α.α-diphénylsuccinique et que nous formulons ci-dessous :

$$\underset{(I)}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CH-CN} \xrightarrow[BrCH_2CO_2C_2H_5]{+NaNH_2} \underset{(II)}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2\overset{}{C}(-CN)-CH_2-CO_2C_2H_5}$$

$$\xrightarrow{+KOH} \underset{(III)}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(-CN)-CH_2-CO_2H} \xrightarrow[+CH_3CO_2H]{+ClH} \underset{(IV)}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(-CO_2H)-CH_2-CO_2H}$$

$$\rightarrow \underset{(V)}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C\begin{matrix}-CO \\ | \\ CH_2-CO\end{matrix}\!\!>O}$$

Il y a lieu de noter que le passage de l'acide nitrile (III) au diacide (IV) se fait très bien par action de ClH concentré, comme pour l'acide α.α-diphénylsuccinique, mais toutefois un peu moins facilement. Alors que, dans ce dernier cas, la transformation était extrêmement rapide et quantitative en utilisant

ClH seul, dans le cas présent il y a avantage à se servir d'un mélange de 2/3 de ClH concentré pour 1/3 d'acide acétique cristallisable; le passage de (III) à (IV) dure alors environ 1 h 1/4, mais le rendement de l'hydrolyse est alors quantitatif. Finalement la condensation principale [passage de (I) à (II)] s'effectue avec un rendement de près de 60 % et le rendement global des trois réactions successives [de (I) à (IV)] s'établit aux environs de 55 %, contre 88 % dans le cas de la préparation de l'acide α.α-diphénylsuccinique. Il est facile ensuite de passer du diacide (IV) à son anhydride (V) par action de l'anhydride acétique.

Les principaux produits obtenus donnent les points de fusion ci-dessous :

(II) α-nitrile β-éthylester α.α-dipara-anisylsuccinique, $C_{20}H_{21}O_4N$, F 78°;

(III) α-nitrile β-acide α.α-dipara-anisylsuccinique, $C_{18}H_{17}O_4N$, F 185°;

(III *bis*) l'ester méthylique, correspondant à l'acide nitrile ci-dessus, a été obtenu par action successive de $SOCl_2$ et CH_3OH, $C_{19}H_{19}O_4N$, F 67-68°;

(IV) Acide α.α-dipara-anisylsuccinique, $C_{18}H_{18}O_6$, F 212-213°;

(V) Anhydride α.α-dipara-anisylsuccinique, $C_{18}H_{16}O_5$, F 86-87°.

Les esters-acides et les diesters de différents types de l'acide α.α-dipara-anisylsuccinique ont été préparés par des méthodes absolument analogues à celles qui ont permis à l'un de nous d'isoler les dérivés similaires de l'acide α.α-diphénylsuccinique ([1]). Toutefois, nous avons eu un peu plus de difficulté à obtenir des corps purs, la différence d'acidité entre les deux carboxyles devant sans doute être un peu moins prononcée dans le cas présent que dans celui de l'acide α.α-diphénylsuccinique. Nous nous proposons d'ailleurs de vérifier prochainement par des mesures de constantes d'ionisation si cette hypothèse est bien exacte.

Le tableau ci-dessous donne les points de fusion de ces différents dérivés de formule générale : $(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CO_2R){-}CH_2{-}CO_2R'$.

	R.	R'.	F (°C).
α-acide β-méthylester, $C_{19}H_{20}O_6$........	H	CH_3	128-130
» β-éthylester, $C_{20}H_{22}O_6$........	H	C_2H_5	129
β-acide α-méthylester, $C_{19}H_{20}O_6$........	CH_3	H	122
» α-éthylester, $C_{20}H_{22}O_6$........	C_2H_5	H	104
Diméthylester, $C_{20}H_{22}O_6$..............	CH_3	CH_3	81
Diéthylester, $C_{22}H_{26}O_6$..............	C_2H_5	C_2H_5	101
α-méthylester β-éthylester, $C_{21}H_{24}O_6$...	CH_3	C_2H_5	78
α-éthylester β-méthylester, $C_{21}H_{24}O_6$...	C_2H_5	CH_3	86-87

Les dérivés amidés du type :

$$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CONH_2){-}CH_2{-}CO_2R$$

(VII)

ont été obtenus par hydratation à froid par SO_4H_2 à 85 % de l'α-nitrile

β-acide (III) ou des α-nitriles β-esters (II) ou (III *bis*) et donnent les points de fusion ci-dessous :

	R.	F (°C).
α-amide β-acide, $C_{18}H_{19}O_5N$...........	H	156
α- » β-méthylester, $C_{19}H_{21}O_5N$......	CH_3	130-131
α- » β-éthylester, $C_{20}H_{23}O_5N$........	C_2H_5	115

Enfin l'imide α.α-dipara-anisylsuccinique (VIII), $C_{18}H_{17}O_4N$, F 198°, s'obtient au mieux par action très ménagée de la soude étendue sur l'un des esters-amides du type (VII) suivant :

$$\underset{\text{(VII)}}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CONH_2)-CH_2-CO_2C_2H_5} \xrightarrow[\text{étendue}]{+\text{NaOH}} \underset{\text{(VIII)}}{(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CO)-CH_2-CO}\!>\!NH + C_2H_5OH$$

Cette réaction, extrêmement aisée et absolument analogue à celle que l'on constate dans la série αα-diphénylsuccinique, nous montre que dans l'acide dipara-anisylsuccinique les deux carboxyles doivent être très rapprochés l'un de l'autre puisque la cyclisation s'effectue sous l'influence d'un agent qui, lui, est généralement utilisé, au contraire, pour l'hydrolyse des cycles imidés. Là encore les mesures de constantes d'ionisation, que nous nous proposons d'effectuer nous indiqueront sans doute si ce rapprochement des deux fonctions est soit plus, soit moins accentué que dans le cas de la série αα-diphényl-succinique.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6e série, 1952, p. 580.

(2) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2320.

(3) Mac Combie et Parry, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 536.

(4) Bistrzycki, Paulus et Perrin, *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesells.*, 44, 1911, p. 2606.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure prismatique du cuivre pur polycristallin.* Note (*) de MM. **Omer Goche**, **Jean Verstraeten** et **Albert Art**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

L'examen au microscope de surfaces traitées par polissage mécanique, polissage électrolytique et bombardement ionique a permis de mettre en évidence une structure prismatique du cuivre pur polycristallin.

1. Une barre de cuivre de haute pureté a été découpée en échantillons présentant des surfaces planes qui, sur les uns, sont des sections droites de la barre, sur d'autres, des sections obliques ou des sections parallèles

à l'axe de la barre. Le traitement de ces surfaces par polissage mécanique, polissage électrolytique et bombardement ionique y fait apparaître des figures remarquables à contours ponctués : hexagones réguliers sur les sections droites (*fig.* 1, la longueur des côtés des hexagones est de 7 μ environ), hexagones allongés sur les sections obliques (*fig.* 2), hexagones très allongés (*fig.* 3) ou lignes parallèles sur les sections parallèles à l'axe de la barre. La figure 2 montre en outre que le passage d'un grain cristallin à un autre n'apporte pas de perturbations dans la disposition des hexagones, les limites de grains provoquent simplement à leurs intersections avec les côtés d'hexagones l'apparition de points plus intenses (la ligne coupant la figure 2 approximativement en deux moitiés est l'image d'une griffe). Sur les clichés à grandissement plus faible s'observent diverses plages sur lesquelles les hexagones sont orientés de manière légèrement différente. Cette division de la surface en plages n'est pas nécessairement en relation avec les grains du métal : plusieurs plages peuvent se présenter sur un même grain, une limite de grain peut traverser une plage. Une compression transversale de la barre entre les mâchoires d'un étau modifie les figures obtenues : les hexagones de la figure 1, par exemple, s'allongent, se déforment. Cette première étude montre que le cuivre a, par suite probablement de son mode de préparation [1], pris une structure prismatique : la barre métallique en question est formée d'un faisceau de prismes à section hexagonale, allongés parallèlement à l'axe de la barre.

2. Une autre barre de cuivre de haute pureté de même origine et traitée de la même façon que la première a donné des résultats très différents :

a. Les surfaces planes perpendiculaires à l'axe de la barre sont à nouveau divisées en plages (*fig.* 4), mais les figures qui s'y trouvent varient fortement de plage à plage, les éléments qui les constituent sont formés d'alignements ou d'assemblages de points : ce sont des lignes parallèles ou des pointes de flèche ou des polygones ou même de petites surfaces circulaires. Tous ces éléments se répètent régulièrement à l'intérieur de leurs plages respectives à des distances de 25 μ environ.

Les plages sont délimitées par des contours ponctués alors que les limites des grains cristallins apparaissent comme des lignes continues; ces deux types de contour sont parfois nettement distincts ce qui démontre que le partage de la surface en plages n'est pas nécessairement lié à l'orientation cristalline. Si une ligne est à la fois limite de grain et limite de plage, elle se présente, sur les clichés de grande finesse, comme un trait continu portant une ponctuation.

b. Les surfaces planes parallèles à l'axe de la barre sont également divisées en plages (*fig.* 5), mais celles-ci sont allongées dans le sens de cet axe et sont couvertes de lignes ponctuées parallèles entre elles et approximativement parallèles à l'axe de la barre. Dans ce cas aussi, les

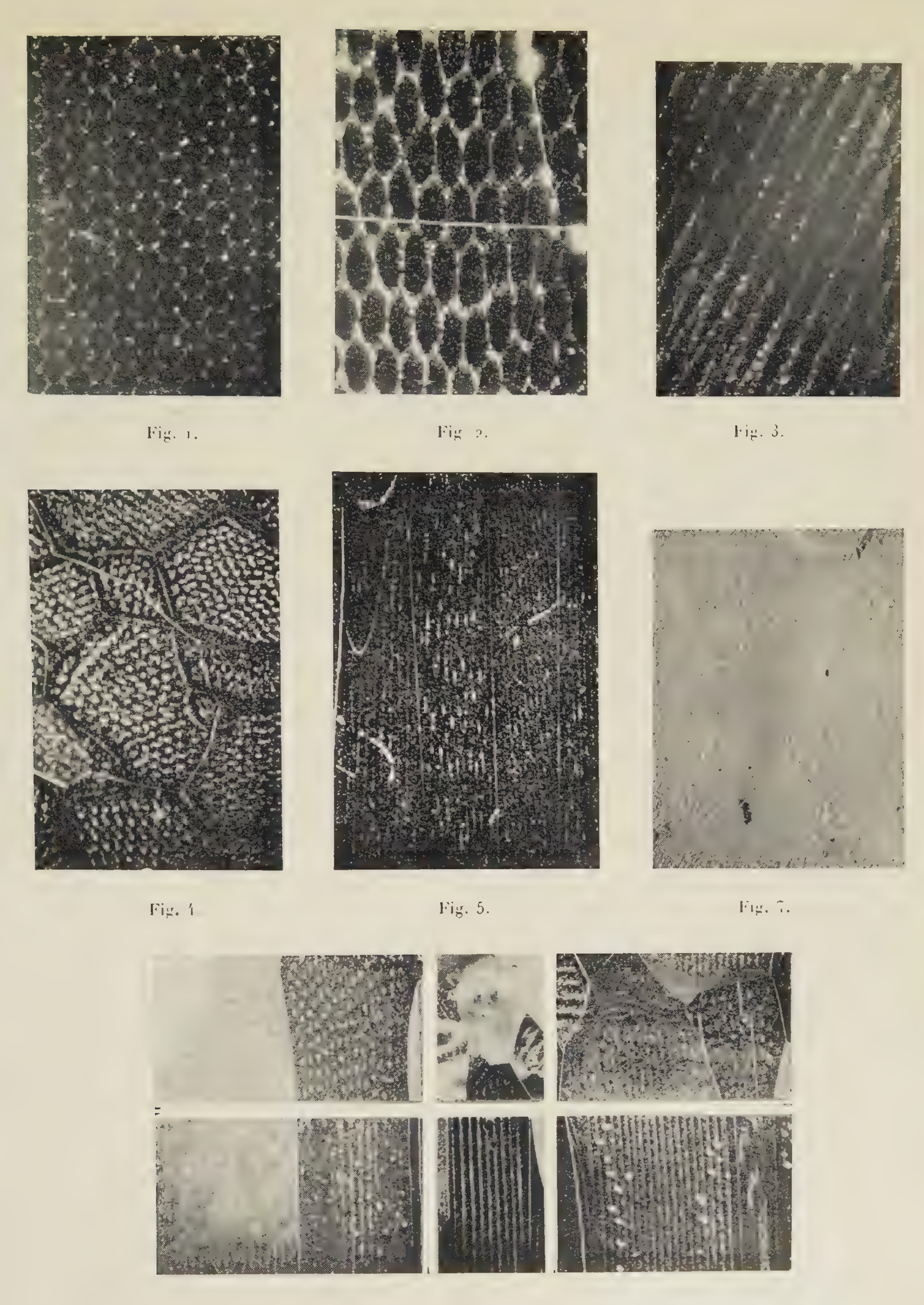


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 4. Fig. 5. Fig. 7.

Fig. 6.

limites de plage et les limites de grain se distinguent par leur aspect et ne sont pas toujours superposées.

c. Un échantillon dont deux des faces sont l'une perpendiculaire et l'autre parallèle à l'axe de la barre a donné les résultats rassemblés sur la figure 6 dont la partie supérieure est formée de cinq plages de la section droite et la partie inférieure, des régions correspondantes de la surface parallèle à l'axe.

De cette deuxième étude découle que cette barre aussi a une structure prismatique : elle apparaît comme formée de nombreux faisceaux de prismes allongés dans des directions voisines de celle de l'axe de la barre; dans un faisceau donné, les prismes sont identiques entre eux et disposés régulièrement, mais de faisceau à faisceau, ils changent de forme : un faisceau se présente, par exemple, comme un empilement de lamelles, un autre comme un paquet de baguettes, un autre encore ressemble aux assemblages de prismes hexagonaux du n° 1 de la présente Note.

Les clichés des figures numérotées de 1 à 6 ont été pris au microscope métallographique sur fond noir.

Une étude par microscopie électronique des répliques des surfaces des échantillons a été entreprise : la figure 7 est une des photographies obtenues.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) J. S. SMART Jr., A. A. SMITH Jr. et A. J. PHILLIPS, Technical Publication n° 1289, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1941.

(*Service de Physique appliquée de l'Université libre de Bruxelles.*)

GÉOLOGIE. — *Le volcan du Toussidé, dans le Tibesti occidental* (*Sahara du Tchad, A. E. F.*). Note de MM. **Bernard Gèze, Henri Hudeley, Pierre Vincent** et **Philippe Wacrenier**, présentée par M. Paul Fallot.

Le sommet de l'ancien grand édifice rhyolitique et trachytique du Pré-Toussidé a fait place à une caldeira d'affaissement en liaison avec une puissante émission d'ignimbrites. Sur les bords de la caldeira ont apparu ultérieurement deux importants cratères d'explosion enfin, le cône du Toussidé actuel. D'autres petits puys basaltiques, qui parsèment la région, sont les uns antérieurs, les autres postérieurs aux explosions.

Le grand massif montagneux du Tibesti, qui couvre environ 100 000 km^2 dans l'extrême Nord, désertique, du territoire de l'Afrique Équatoriale Française, est revêtu environ pour la moitié par un épais manteau de formations volcaniques.

A son extrémité occidentale, l'important édifice du Toussidé (altitude 3 265 m) se dresse sur un substratum de schistes antécambriens et

grès ordoviciens au Sud et à l'Ouest, de schistes antécambriens et grès crétacés au Nord et à l'Est. L'altitude de ce socle est voisine de 900 m près de Zouar dans le Sud, de 1000 à 1200 m près de Bardaï dans le Nord, mais se relève jusqu'à plus de 2 000 m à proximité du neck du Botoum et du petit volcan du Dadoï, au Sud-Est immédiat du Toussidé. Le fait de la remontée du substratum jusqu'à une faible distance au-dessous des principaux appareils volcaniques, et notamment du Toussidé, expliquera plusieurs de leurs caractères spéciaux.

Le Toussidé actuel est un édifice haut d'un millier de mètres environ sur lequel on progresse, jusqu'à l'altitude de 3 000 m, sur des coulées très sombres, grossièrement cordées mais souvent chaotiques, avec une pente moyenne de 10 à 15°, qui prouve qu'on a affaire à un strato-volcan où les laves dominent pourtant. Seuls, le cône terminal et quelques puys adventifs au Sud-Ouest de son sommet sont essentiellement formés de lapilli et scories à demi cimentés et offrent des pentes de 40 à 45°. L'état de fraîcheur parfaite de toutes les formes volcaniques, ainsi que des fumerolles nombreuses, à 40° près de la base du cône sommital, à 60° au sommet même, démontrent l'âge presque actuel de cet appareil.

Cependant, malgré son volume, qu'on peut évaluer à environ 20 km³ de produits pyroclastiques et de laves, le Toussidé actuel n'est qu'un édifice parasite né sur le bord occidental d'une grande caldeira résultant de l'affaissement du sommet d'un ancien « Pré-Toussidé » beaucoup plus important. Les diamètres de la caldeira varient à peu près entre 13 et 14 km; ses remparts, subverticaux et hauts de 50 à 200 m, sont bien visibles sur à peu près les deux tiers de sa périphérie, le dernier tiers étant masqué par le Toussidé. La partie affaissée dans la caldeira représenterait un cubage de l'ordre de 30 km³ minimum, ce qui est d'ailleurs peu de chose en comparaison des 1000 km³ qu'aurait atteint le Pré-Toussidé, associé à vrai dire avec quelques anciens volcans satellites (Ehi Timi, Ehi Sosso, Tatodomji, Taodeï, Botoum, etc.) dont il est difficile de différencier les produits dans un rayon de 25 à 30 km.

Le Toussidé actuel est formé par des laves très noires où ont été reconnues des trachytes et trachy-andésites [1]. Le Pré-Toussidé renferme, par contre, essentiellement des laves claires rhyolitiques et trachytiques. En outre, les produits de projection s'y montrent abondants, particulièrement vers le haut, où il s'agit d'ignimbrites (tufs fins riches en enclaves vitreuses tombées avant consolidation complète et soulignant une pseudofluidalité dans la roche compacte, qui, par erreur, avait été prise antérieurement pour une lave). Il est permis de penser que les émissions de nuées ardentes traduites par le dépôt de ces ignimbrites se sont réalisées en liaison avec des phases d'affaissement de la grande caldeira, suivant les zones fissurées de ses bordures.

Enfin, un accident d'un autre ordre s'est produit assez récemment dans l'angle sud-est de la caldeira du Pré-Toussidé : c'est l'apparition du très remarquable cratère d'explosion appelé « Trou au Natron » (Doon en dialecte toubou). Large de 6 à 8 km, il est limité par des falaises subverticales hautes de 700 m au Sud-Est, de près de 1000 m au Nord-Est. Son fond a été occupé par un lac, aujourd'hui desséché, qui a laissé des dépôts de diatomites à la périphérie, puis de carbonate de soude au centre où émergent seulement quatre petits édifices volcaniques noirs, notamment le puy de Moussosomi, haut de 75 m. Ses falaises présentent une coupe remarquable de la série de laves rhyolitiques et trachytiques, avec les produits de projections associés et quelques filons rhyolitiques, mais ne laissent voir nulle part le substratum ni aucune lave sombre.

Par contre, il est possible d'obtenir des renseignements sur les roches profondes du Pré-Toussidé par l'examen des produits rejetés dans un rayon de près de 10 km autour du Trou au Natron (30 km^3 environ). Il s'agit d'une cinérite à blocs parfois énormes de microgranite et surtout de microsyénite (faciès « rhombenporphyr ») avec des fragments de rhyolite et de trachyte. On peut supposer que les roches microgrenues, inconnues dans le socle ancien, correspondent à la consolidation en demi-profondeur du même magma qui a donné les laves constitutives du volcan.

L'examen détaillé du Trou au Natron prouve que sa formation résulte au moins de deux explosions successives. En outre, il existe, une dizaine de kilomètres plus au Nord-Est, un autre trou, le « Doon Kidimi », qui offre les mêmes caractères, bien qu'à échelle plus réduite : sa largeur est de 1700 m et sa profondeur de 300 m dans les rhyolites et trachytes. Il ne montre pas de dépôt lacustre ni de trace de volcanisme plus récent. Un petit cône basaltique situé entre lui et la caldeira du Pré-Toussidé est antérieur à l'explosion.

Ainsi, dans une même zone appartenant à un ancien grand volcan se trouvent réunis une caldeira d'affaissement et, sur les bords de celle-ci, deux importants cratères d'explosion. Il est probable qu'après la période principale d'édification du Pré-Toussidé est encore arrivée une certaine quantité de lave qui s'est étalée sur la discontinuité entre socle et édifice volcanique, comme un petit laccolite. Cette « plaque chauffante » a sans doute provoqué la refusion partielle du sommet du volcan en même temps que l'émission principale des ignimbrites. Le tassement consécutif aurait alors permis la genèse de la caldeira, puis le refoulement latéral, toujours sur la discontinuité située à faible profondeur, d'une très faible portion de lave encore fluide. Des explosions, à caractère probablement phréatique, se seraient alors réalisées dans l'Est et le Sud-Est de la caldeira, avec rejet violent du contenu du Trou au Natron et du Doon Kidimi, tandis

que vers l'Ouest, la sortie, plus calme, de la lave permettait l'édification de l'actuel volcan du Toussidé.

([1]) Des pantellérites (rhyolites hyperalcalines), que nous n'avons pas retrouvées, ont également été signalées.

GÉOCHIMIE. — *Sur la présence d'une minéralisation uranifère dans deux carrières de la région de Vigneux (Loire-Atlantique).* Note (*) de MM. **René Coppens** et **Hussein Abdel Mohsen Hussein**, présentée par M. Francis Perrin.

Une faible localisation d'uranium parfois légèrement minéralisée sans doute sous forme d'autunite est signalée dans les carrières de Marroc et de Faverie, commune de Vigneux (Loire-Atlantique).

Ch. Baret a signalé, en 1898 ([1]), la présence d'autunite dans la carrière La Grée près du bourg d'Orvault (Loire-Atlantique). Un échantillon a été déposé au Muséum d'Histoire Naturelle de Nantes.

Les recherches effectuées pour retrouver la minéralisation sont restées vaines, peut-être parce que la carrière est actuellement inondée, peut-être simplement parce qu'il s'agissait d'échantillons isolés.

Par contre, les dépôts uranifères découverts par le Commissariat à l'Énergie Atomique à la Charpentraie et aux environs de Malville (à environ 30 km à l'Ouest d'Orvault) sont bien connus et font l'objet d'une prospection systématique et de travaux miniers.

Nos études, poursuivies dans la partie orientale de la traînée granitique du Sud de la Bretagne, entre La Chapelle-sur-Erdre et Savenay, dans le but de préciser la géochimie de l'uranium, nous ont conduit à reconnaître, aux environs de Vigneux (Loire-Atlantique) dans les carrières de Marroc et de Faverie, à égale distance d'Orvault et de Malville (*fig.* 1) deux points légèrement uranifères et faiblement minéralisés.

L'existence de cette minéralisation a d'abord été reconnue au laboratoire par examen à la lampe à rayons ultraviolets des échantillons récoltés. Il a été ensuite possible de la retrouver, sur le terrain, dans la carrière de Marroc. Il s'agit vraisemblablement d'une variété d'autunite qui, souvent assez disséminée, forme parfois, dans les fractures des roches, des plaquages assez importants mais difficilement repérables à l'œil nu. Sa teneur en uranium est voisine de 58 %.

Les roches des carrières sont saines. Bien que les mesures au compteur n'aient pas donné de résultats anormaux, 32 échantillons prélevés dans la carrière de Marroc ont montré, à la plaque nucléaire, une radioactivité exceptionnelle qui semble indépendante de la présence d'autunite. On note,

en effet, des émissions de rayons α s'étalant de 4,03 à $9{,}68.10^{-3}$ $\alpha/cm^2/s$ alors qu'on sait que les granites courants émettent en moyenne 10^{-3} $/cm^2/s$.

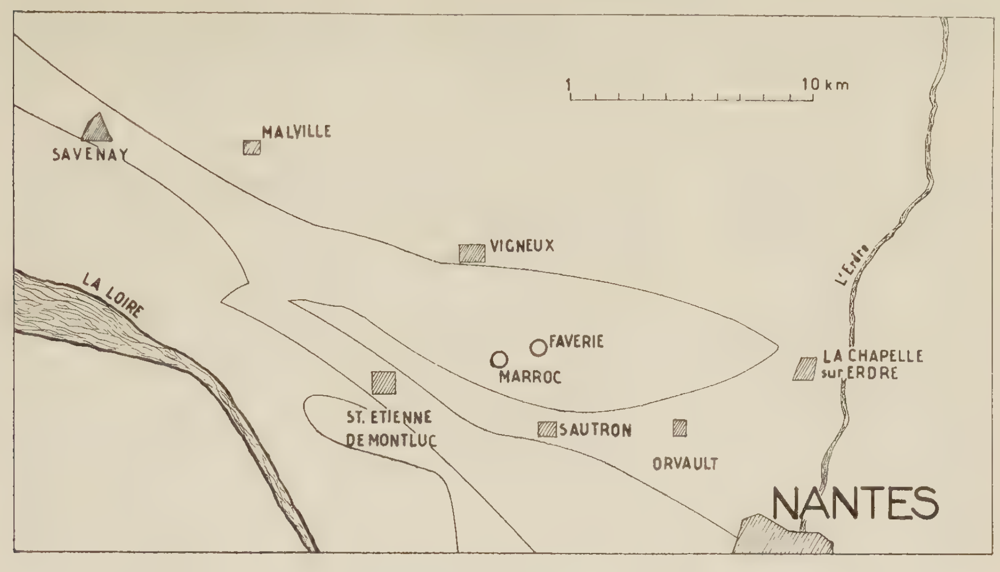


Fig. 1.

L'histogramme des répartitions (*fig.* 2) indique une distribution normale. Les 18 échantillons récoltés dans la carrière de Faverie montrent éga-

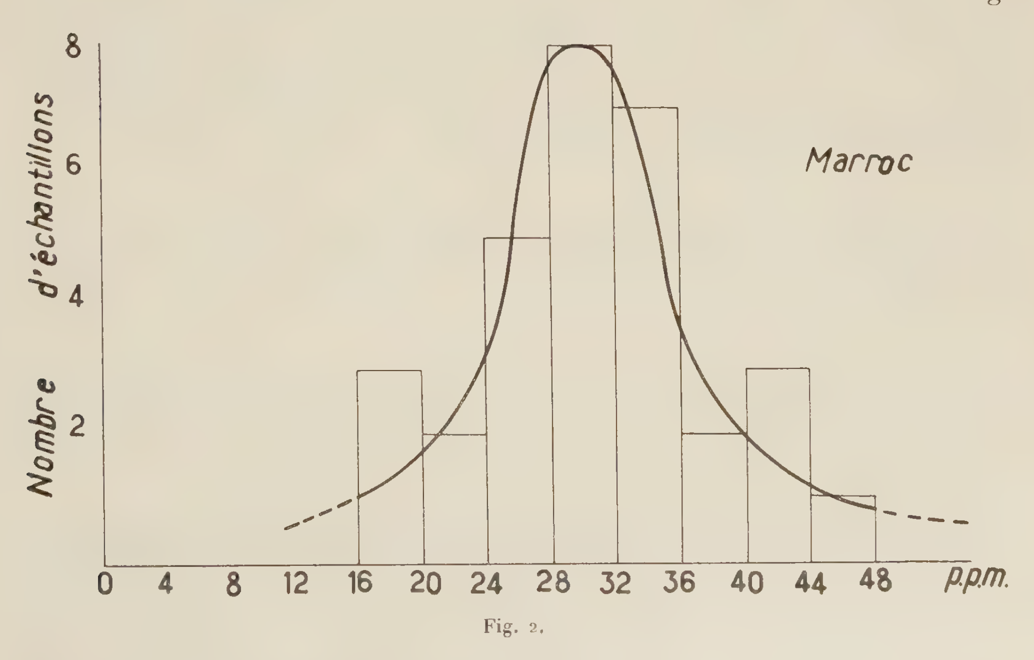


Fig. 2.

lement, dans l'ensemble, des activités supérieures à la moyenne mais allant seulement de 0,8 à $3{,}77.10^{-3}$ $\alpha/cm^2/s$ et, par conséquent, nettement

moins élevée. L'histogramme des répartitions (*fig.* 3) indique également une distribution normale.

Nous devons en outre signaler qu'on trouve, dans la carrière de Marroc, à quelques mètres de la minéralisation, un remplissage, de puissance

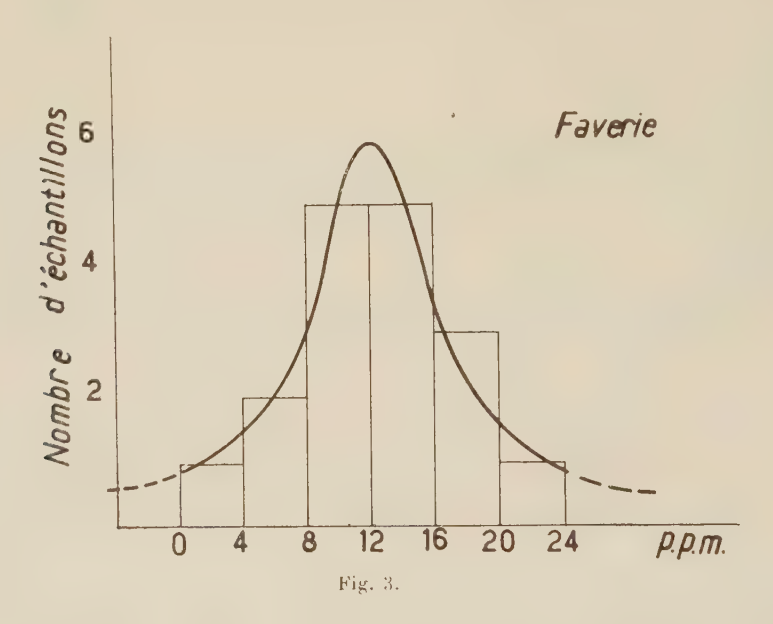


Fig. 3.

d'environ 20 cm, d'une argile légèrement active au compteur. L'étude à la plaque nucléaire montre une répartition uniforme de la radioactivité et une émission de 10 à 15.10^{-3} $\alpha/cm^2/s$. Si l'on considère que cette activité est due uniquement à de l'uranium en équilibre la teneur de cette argile varie de 80 à 125 p. m. m.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) *Description des minéraux de la Loire-Inférieure*, 1885; *Bull. Soc. Sc. Nat. Ouest de la France*, 8, fasc. II, 1898.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelle étude des osides du* Catalpa bignonioides *par la méthode chromatographique.* Note de Mlle **Marie-Madeleine Chollet**, présentée par M. Raoul Combes.

Le chimisme du Catalpa est plus complexe que celui défini précédemment. La réserve glucidique, essentiellement constituée par du stachyose, comporte en outre du raffinose et un galactosidosaccharose plus condensé que le stachyose. Deux hétérosides accompagnent le catalposide : l'hétérocatalposide et une autre substance hétérosidique qui semble être dérivée de l'hétérocatalposide.

De 1943 à 1946, étudiant les glucides du Catalpa, par action successive de l'invertase, de l'α-galactosidase et de l'émulsine, je mettais en évidence,

à côté des sucres réducteurs : glucose et fructose, l'existence de polysaccharides dont l'hydrolyse libère un mélange de glucose, de fructose et de galactose, ainsi que la présence d'un hétéroside, formé de *d*-glucose-β et d'un aglycon qui, sitôt libéré par les acides, se décompose en un produit brun noir, qui précipite, tandis que se dégagent des vapeurs odoriférentes.

Par extraction, je faisais cristalliser un digalactosidosaccharose connu : le stachyose et un hétéroside nouveau : le catalposide.

La méthode chromatographique donnant des résultats beaucoup plus précis que les méthodes chimique et diastasique, je viens d'examiner à nouveau les diverses parties du Catalpa, du point de vue de leurs glucides : oses, holosides et hétérosides.

Mes premiers résultats, en ce qui concerne les sucres réducteurs et le saccharose, ainsi que l'existence du stachyose et du catalposide se trouvent confirmés. Cependant, si le stachyose existe comme matière de réserve, à côté du saccharose, dans les racines et dans l'écorce des rameaux, il existe, aussi, en faible quantité, dans les pétioles et les limbes foliaires.

De plus, le stachyose n'est pas le seul galactosidosaccharose présent dans le Catalpa. A côté de lui, existent de petites quantités de raffinose et d'un polysaccharide à molécule plus condensée que le stachyose.

Du point de vue hétérosidique, le catalposide est abondant dans toutes les parties de la plante, sauf dans les fleurs. Il est si abondant dans les pétioles qu'il cristallise immédiatement, à partir d'une simple liqueur d'extraction.

Mais le catalposide n'est pas le seul hétéroside du Catalpa. A côté de lui en existent deux autres :

— l'un que j'appellerai hétérocatalposide, très abondant dans les pétioles et dans l'écorce des rameaux, semble exister dans toutes les parties de la plante. Il est situé, sur les chromatogrammes, juste sous le fructose, que l'entraîneur soit le mélange : pyridine-alcool, isoamylique-eau ou butanol-acide acétique-eau. Il apparaît sur les chromatogrammes révélés par le phtalate d'aniline sous forme de taches marron clair rosé (le catalposide est jaune citron); sur les chromatogrammes révélés par l'urée il est rose chair (le catalposide est beige rosé). Ses R_f sont de l'ordre de 34 avec ces deux entraîneurs, le R_f du glucose étant 18. Si l'entraînement a lieu par le phénol, son R_f est 74.

— l'autre hétéroside est très peu abondant, mais sa présence semble constante, elle aussi. Il apparaît en rose sur les chromatogrammes révélés, soit par le phtalate, soit par l'urée, et se trouve situé entre les spots du glucose et du saccharose. Cet hétéroside, en raison de sa situation, au cours des entraînements, au milieu des divers sucres de la plante, n'a pu être isolé jusqu'à présent, mais l'hétérocatalposide l'a été.

C'est un corps blanc, d'aspect soyeux et brillant qui se présente, au

microscope, sous forme de très longues et fines tablettes, pouvant être prises pour des aiguilles si l'on ne remarquait que leurs extrémités sont à angles droits.

Cet hétérocatalposide n'est pas amer. Extrêmement soluble dans l'eau, l'alcool éthylique et méthylique, l'acétone, il est relativement peu soluble dans l'acétate d'éthyle. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration beige rosé intense, dans l'acide chlorhydrique, sans coloration, une teinte beige rosé apparaissant par chauffage. Soluble à froid dans l'acide nitrique, sans coloration et sans dégagement de vapeurs nitreuses, une teinte jaune apparaît à chaud qui disparaît par refroidissement. Au bloc Maquenne, l'hétérocatalposide a un point de fusion très net à 202°. Son pouvoir rotatoire est — 79, calculé sur le produit séché à l'air, après séjour dans un dessiccateur sulfurique.

Hydrolysé par les acides, sa solution se trouble, et une poudre brun noir précipite, exactement comme lors de l'hydrolyse du catalposide. Sur un hydrolysat obtenu par action ménagée de l'acide chlorhydrique, et après élimination du précipité noir provenant de la décomposition de l'aglycon, j'ai recherché par chromatographie sur papier la nature du sucre libéré. J'ai eu la surprise de rencontrer sur les chromatogrammes révélés par le phtalate, une série de six taches. Sur un entraînement fait par la pyridine, ces taches sont disposées de la manière suivante, en remontant à partir du front de l'entraîneur :

1° Une tache beige rosé, située en dessous de la tache jaune du catalposide (R_f de cette substance : 76; R_f du catalposide : 73);

2° Une grosse tache de glucose (R_f 29); prolongée très vraisemblablement par une petite tache de fructose;

3° Une tache rosée, située entre le glucose et le saccharose, un peu au-dessus du spot du galactose, exactement à la même place et de même couleur que le troisième hétéroside rencontré dans la plante (R_f 20);

4° Une tache très nette face au saccharose (R_f 12);

5° Deux autres taches, enfin, de polysaccharides, situés au-dessus du saccharose (R_f 9 et R_f 4).

Ainsi, au cours de l'hydrolyse ménagée de l'hétérocatalposide, non seulement sont libérés plusieurs polysaccharides, dont l'hydrolyse complète aboutit finalement, presque uniquement à du glucose, mais encore deux substances hétérosidiques dont l'une, au moins, est présente dans la plante (le spot de la deuxième pouvant être confondu avec celui du catalposide), ces substances hétérosidiques disparaissant, comme les polysaccharides, quand l'hydrolyse est terminée.

Une étude très précise de l'hydrolyse enzymatique et acide de cet hétéroside me permettra bientôt de fixer exactement quelle est sa structure et

quels sont les liens qui l'unissent aux deux autres substances hétérosidiques, libérées au cours de son hydrolyse acide. Il m'a paru toutefois intéressant de noter, dès à présent, la complexité de cet hétéroside.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance spiralée du protonéma de* Funaria hygrometrica (*L.*). *Sibth.* Note de Mme **Lucie Kofler**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La croissance spiralée des filaments protonémiques a été observée d'une manière courante dans des cultures de *Funaria* sur milieu gélosé. Le sens de courbure est constant chez une même souche cultivée sur un milieu donné. Il varie avec la souche et avec la composition du milieu.

Des organismes filamenteux divers et même des colonies bactériennes peuvent prendre, en se développant à la surface d'un milieu gélosé, une forme d'ensemble plus ou moins tourbillonnaire traduisant le fait que les filaments ou les cordons développés à partir du centre (spore ou inoculat ponctuel) se courbent tous dans le même sens (*fig.* 1 et 3).

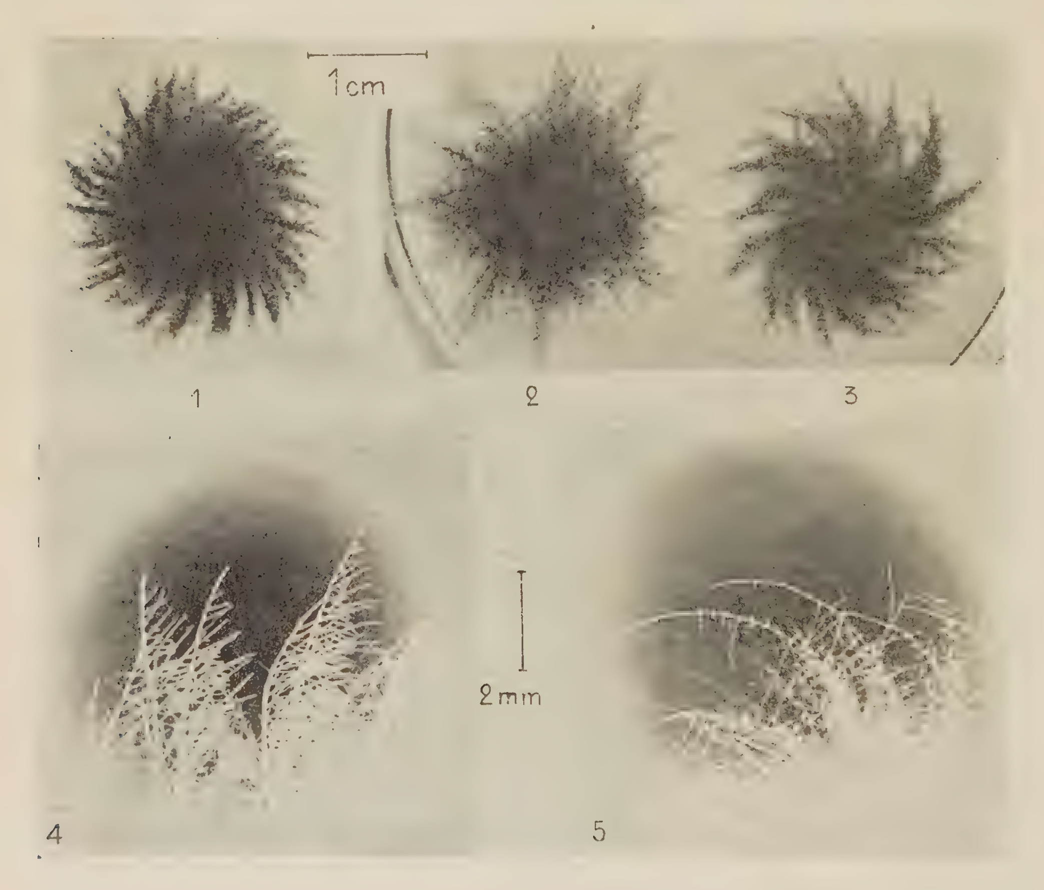
E. Pringsheim (1), E. Pringsheim et J. Langer (2) ont observé le phénomène sur des cultures de *Bacillus mycoides* et ils en ont cherché la cause extérieure : ni la pesanteur ni la lumière ne peuvent être impliquées et il s'agirait d'une action de surface du milieu gélosé. F. Boas (3) a ensuite mentionné des cas de croissance spiralée chez des Champignons filamenteux. E. et O. Pringsheim (4), enfin, ont obtenu des protonémas spiralés de Mousses en les cultivant sur clinostat.

Cette forme apparaît couramment dans mes cultures de *Funaria hygrometrica*, et il est curieux qu'elle n'ait été signalée qu'une fois jusqu'ici, malgré le grand nombre de travaux effectués sur les protonémas de Mousses. Cela peut tenir en partie à une négligence d'observation, mais la raison principale doit être cherchée dans les conditions de culture. Pour que le phénomène ait lieu, il est nécessaire d'éviter les orientations phototropiques, et de ne pas pratiquer d'ensemencements massifs qui masqueraient la forme individuelle des protonémas. De trop faibles (5 g/l) ou trop fortes (30 g/l) concentrations de gélose dans le milieu suppriment ou retardent le phénomène. Ces conditions nécessaires ne sont peut-être pas suffisantes et il est possible qu'intervienne dans mes expériences un facteur accidentel favorable encore non décelé.

J'opère comme il a été dit dans une Note antérieure (4) par cultures monospores à 24-25° et sous éclairement continu de 2 000 lx. Les sources lumineuses sont étendues et la lumière très diffusée. Mes lots de spores constituent des souches génétiquement pures, c'est-à-dire que chacun provient d'un seul individu gamétophytique de Funaire autofécondé.

La croissance spiralée se manifeste au bout de 10 à 15 jours, et j'ai pu en étudier les modalités.

Elle est due à la courbure plus ou moins forte des stolons (filaments rampants principaux) dans le même sens, soit dextre (*fig.* 1 et 4), soit sénestre (*fig.* 3 et 5). Il s'y adjoint parfois une naissance unilatérale des rameaux rampants issus de ces stolons (*fig.* 4).



Protonémas de 20 jours, cultivés sur milieu A et appartenant à trois souches différentes. Les deux protonémas de droite ont été cultivés dans la même boîte de Pétri. — Fig. 1 : croissance spiralée dextre. — Fig. 2 : croissance non spiralée. — Fig. 3 : croissance spiralée sénestre. — Fig. 4 et 5 : extrémité de filaments protonémiques à courbures respectivement dextre et sénestre.

Sur un même milieu de culture, le caractère de la courbure (son sens et son intensité) est toujours le même pour une souche pure donnée et il se conserve d'une génération à l'autre. Mais il varie suivant la souche considérée. Il est donc sous le contrôle de facteurs génétiques.

D'autre part, la courbure dépend de la composition du milieu nutritif employé. La spiralisation s'est manifestée sur certains milieux qui sont d'un usage classique pour les cultures de protonémas; mais j'ai expéri-

menté surtout avec un milieu A, dont la formule diffère de celle que j'ai donnée antérieurement [5] par l'adjonction de certains éléments oligodynamiques, et un milieu B qui est le milieu A dépourvu de nitrate d'ammonium.

J'ai jusqu'ici rencontré les cas suivants :

1° Souches présentant une rotation dextre sur le milieu A, et une rotation sénestre sur le milieu B;

2° Souches à rotation sénestre sur A et sénestre sur B. Dans ce cas, sur A, la rotation sénestre est parfois suivie d'une courbure dextre de l'extrémité des stolons;

3° Souches qui, sur A ou B, ne manifestent pas de rotation sensible, ou seulement une rotation faible et tardive.

Si, comme le pense Pringsheim, c'est une action de surface qui intervient, elle n'est pas seule à jouer on peut ne pas jouer directement. En effet, dans certains cas, les stolons enfoncés dans la gélose présentent la même courbure que les stolons rampants à la surface. En tous cas, par raison de symétrie, une des causes externes de la courbure doit être cherchée dans un facteur vectoriel dirigé normalement à la surface gélosée; des expériences en cours permettront peut-être de déterminer sa nature. Mais, par raison de symétrie encore, ce vecteur ne suffit pas à expliquer la courbure des filaments dans un plan qui lui est perpendiculaire. Il faut de plus faire appel à des dissymétries dans les édifices moléculaires de la cellule. Le phénomène diffère en cela des courbures résultant des tropismes, et se rapproche des phénomènes de nutation.

(1) *Centralbl. f. Bakt.*, 2, n° 48, 1918, p. 513-515.
(2) *Ibid.*, **61**, 1924, p. 226-246.
(3) *Ibid.*, **49**, 1919, p. 142.
(4) *Jahrb. f. wiss. Bot.*, **82**, 1935, p. 311-332.
(5) L. Kofler, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1755.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les acides organiques de quelques Basidiomycètes supérieurs.* Note (*) de Mme **Jane Marie Touzé-Soulet** et M. **Charles Montant**, transmise par M. Henri Gaussen.

Dans le cadre de travaux sur le parasitisme mycopathologique, nous avons identifié par la méthode chromatographique, dans les carpophores de cinq espèces de Basidiomycètes supérieurs, un certain nombre de substances parmi lesquelles les acides aliphatiques non volatils et les acides minéraux étudiés dans cette Note. M. Frèrejacque [1], dans une mise au point, insiste particulièrement sur les lacunes de nos connaissances

relatives à la constitution des champignons et signale la présence de quelques acides organiques (fumarique, malique) chez diverses Polyporales et Agaricales.

Nos recherches concernent cinq espèces d'Homobasidiomycètes appartenant au groupe des Aphyllophorales supérieurs ou Porés [2] et dont les noms suivent [3] :

— Polypore charnu : *Polyporus sulfureus* Bull.;

— Formes subéreuses ou feutrées, puis indurées appartenant au groupe des *Fomes* : *Coriolus versicolor* L. Fr.; *Coriolus hirsutus* Wulf.; *Xanthochrous hispidus* Bull.; *Lenzites quercina* L. Fr., seule forme pérennante, les quatre autres étant annuelles. Ces organismes tous lignicoles sont généralement parasites.

50 g de carpophores, après broyage, sont extraits par dix fois leur poids d'alcool à 70 à 80° C. Les extraits sont passés sur colonnes à échangeurs d'ions, type « Permutite 50 », qui retiennent les acides aminés; le liquide effluent et le liquide de lavage passent ensuite sur des résines, type « Déacidite 200 » ou « Amberlite IR 4 B », préparées au carbonate d'ammonium normal, qui fixent les acides organiques. Après lavage par 250 ml d'eau, l'élution est effectuée par une solution normale de carbonate d'ammonium. On chasse le carbonate à l'évaporateur type « Eral ». Le résidu sec est repris par 1 ml d'eau et chromatographié à l'aide des solvants suivants :

1er : éthanol, 95; ammoniaque, 5;

2e : butanol, 4; acide formique, 1; eau, 5;

3e : phénol, 75; acide formique, 1; eau, 25 [4].

Ce dernier système est employé pour séparer l'acide glycolique de l'acide pyrrolidone carboxylique comme l'ont préconisé Stark et coll. [5]. Les chromatogrammes sont révélés soit au nitrate d'argent ammoniacal, soit avec un révélateur à base d'aniline [6].

Nous avons obtenu les résultats suivants, les acides étant cités dans chaque espèce par ordre décroissant d'importance :

— *Polyporus sulfureus :* acides malique, citrique, pyrrolidone carboxylique, chlorhydrique, phosphorique, glutarique, succinique, sulfurique, nitrique, tartrique, oxalique et glycolique. En outre, apparaissent deux taches I_1 et I_2 de moyenne importance non identifiées, de R_f respectifs 19,4 et 17,7 dans le système de solvant n° 3.

— *Coriolus versicolor :* acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique, malique, citrique, pyrrolidone carboxylique, sulfurique, tartrique, succinique, glutarique et trace d'oxalique. La tache I_2 apparaît seulement.

— *Coriolus hirsutus :* acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique, malique, citrique, pyrrolidone carboxylique, tartrique, sulfurique, oxalique, glutarique, succinique. Seule apparaît la tache I_2.

— *Xanthochrous hispidus :* acides malique, chlorhydrique, nitrique,

citrique, phosphorique, glutarique, tartrique, pyrrolidone carboxylique, succinique, oxalique et sulfurique. La tache I_2 est révélée.

— *Lenzites quercina :* acides chlorhydrique, citrique, malique, pyrrolidone carboxylique, phosphorique et des traces des acides nitrique et sulfurique.

Nous noterons l'uniformité de la nature des acides dans les espèces étudiées. Seul, varie l'ordre d'importance de ces acides. Dans les deux espèces très voisines de *Coriolus* cet ordre est à peu près identique. Nous mentionnerons la présence de l'acide pyrrolidone carboxylique caractérisé, d'une part par son R_f 85,7 et, d'autre part, par le réactif de H. N. Rydon et P. W. G. Smith [7]. L'acide glycolique est détecté par son R_f 54,5 [8] et par le procédé de surcharge des solutions à analyser avec une quantité donnée de solution témoin.

La présence de l'acide pyrrolidone carboxylique a été signalée dans le *Lolium italicum*, les mélasses [9] et l'urine [10]. La position de cet acide dans le métabolisme intermédiaire de la proline et de l'acide glutamique est connue [11], [12]. On sait, d'autre part, qu'il peut provenir de la glutamine [9]. Dans le *Polyporus sulfureus* seul, l'acide glycolique apparaît. On sait quel rôle important joue ce corps dans le métabolisme des acides aminés et dans la photosynthèse [13], ce qui laisserait supposer d'autres voies métaboliques, à moins que cet acide ne passe directement de l'hôte (*Fraxinus excelsior*) dans le mycélium du champignon parasite.

Les acides du cycle citrique sont normalement présents à l'exception de l'acide fumarique. Les acides aromatiques signalés chez les Phanérogames n'ont pas été décelés.

Les comparaisons qu'on fait souvent avec les Phanérogames ne sont donc pas toujours valables et il est nécessaire de poursuivre chez les Cryptogames des recherches particulières sur une biochimie jusqu'ici mal connue.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) *Rev. Mycol.*, 11, Suppl., 1946, p. 10-20, 77-96; 12, Suppl., 1947, p. 60-74.

(2) R. Heim, *Les champignons d'Europe*, Paris, 1957.

(3) A. Bourdot et A. Galzin, *Hyménomycètes de France*, Paris, 1927.

(4) R. Osteux et J. Laturaze, *Clin. Chim. Acta*, 1, 1956, p. 378-391.

(5) J. B. Stark, A. E. Goodban et H. S. Owens, *Anal. Chem.*, 21, 1951, p. 413-415.

(6) Block, *A manual of paper chromatography*, New-York, 1955.

(7) *Nature*, 169, 1952, p. 922.

(8) Les R_f calculés de l'acide pyrrolidone carboxylique et de l'acide glycolique diffèrent de ceux de Stark vraisemblablement par suite de l'emploi du papier Arches 302 et du déroulement de la chromatographie à une température constante de 20°.

(9) N. Ellfolk et L. M. Synge, *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 523.

(10) R. Osteux et J. Laturaze, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 512.

(11) P. Boulanger, *An. Nutr. et l'Aliment*, 8, 1954, p. 647.

([12]) M. R. STETTEN, *A symposium on amino acid metabolism*, Baltimore, 1955.
([13]) J. CARLES, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1177.

(*Laboratoire de Botanique agricole, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés physiologiques d'un alcaloïde fluorescent et photosensibilisateur extrait d'une graminée, le* Lolium perenne *L.* Note de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

J. Melville et R. E. R. Grimmet ([1]) ont isolé d'une graminée, le *Lolium perenne* L., un alcaloïde cristallisé fluorescent, la perloline auquel E. P. White ([2]) a attribué la formule $C_{40}H_{34}O_7N_4$.

I. Reifer et N. D. Bathurst ([3]) ont constaté que la perloline produit de la photosensibilisation chez les souris auxquelles on l'injecte par la voie intrapéritonéale. Par la suite I. J. Cunningham et E. M. Clare ([4]) ont montré que cette photosensibilisation se produit non seulement chez la Souris mais encore chez les Paramécies et le Mouton, mais qu'elle est assez peu marquée. En outre, ils ont pu s'assurer, d'une part, que la photosensibilisation ne se produit pas quand le perloline est administrée au Mouton par la voie buccale, d'autre part, que cet alcaloïde disparaît rapidement de l'organisme quelle que soit la voie par laquelle on l'y introduit.

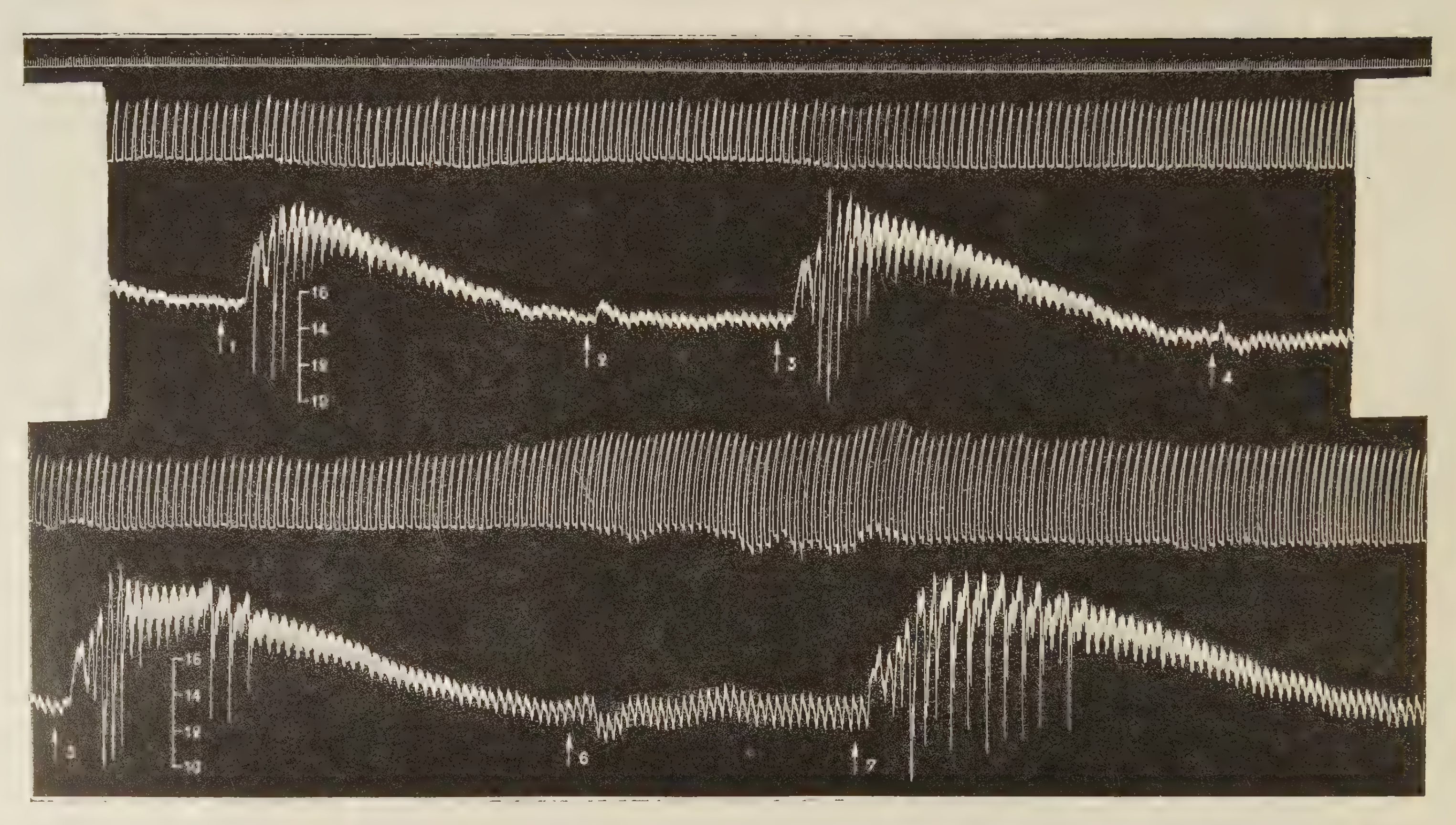
Grâce à un échantillon de chlorhydrate de perloline préparé par White lui-même, nous avons pu mettre en évidence quelques effets de cette substance injectée dans les veines du chien anesthésié par le chloralose.

Sur la pression artérielle, la perloline n'a qu'une action peu marquée, du moins aux doses auxquelles nous l'avons employée. En revanche, elle montre une activité excito-respiratoire très nette.

Dans l'expérience à laquelle se rapporte le tracé ci-joint, l'injection de 1 mg de perloline par kilogramme n'a produit qu'une hypertension peu marquée, la pression passant de 150 à 157, 150, 152, 148, 152 et 150 et qu'une accélération très faible du rythme respiratoire qui est passé de 8 à 9 en 28 s.

A la dose de 2 mg/kg, la perloline a encore très faiblement augmenté la fréquence des mouvements respiratoires qui s'est élevée de 9 à 10 par 28 s, mais a provoqué une hypotension, très peu marquée, il est vrai, puisque la pression n'a varié que de 143 à 147, 137, 142, 140 et 142 mm Hg.

Enfin à la dose de 4 mg/kg, la perloline n'a plus modifié le rythme des contractions respiratoires mais elle a augmenté très nettement leur amplitude qui s'est haussée de 22 à 34 mm, cependant qu'elle faisait apparaître une légère hypotension suivie d'une phase de faible mais durable hypertension, la pression passant alors de 138 à 142, 131, 141, 138, 148, 141, 143 et 140 mm Hg.



Expérience du 5 décembre 1956. Chien ratier à poils ras de 11 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : temps en secondes. 2e et 4e lignes : contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e et 5e lignes : modifications de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5, 7, 0,014 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 11 mg; en 4, 22 mg; en 6, 44 mg de chlorhydrate de perloline préparé par White. Tracé réduit de moitié.

Il convient d'ajouter que la perloline augmente et prolonge l'hypertension adrénalinique sans diminuer corrélativement la bradycardie réflexe qu'entraîne normalement cette hypertension.

Au début de l'expérience, après injection de 0,014 mg d'adrénaline, la pression artérielle s'était élevée de 158 à 210, soit de 52 mm Hg puis était revenue à son niveau initial 107 s après le début de cette hypertension. De grandes oscillations cardiaques s'étaient manifestées au cours de cette hypertension.

Après administration de 1 mg de perloline par kilogramme, l'hypertension produite par la même dose d'adrénaline qu'auparavant a été de 70 mm Hg, la pression passant alors de 150 à 220 mm Hg, a duré 143 s et s'est accompagnée de grandes oscillations cardiaques plus marquées que précédemment.

Quand la dose totale de perloline injectée à l'animal fut de 3 mg (1+2 mg) par kilogramme, l'adrénaline, toujours à la même dose, entraîna une hypertension qui atteignit 73 mm Hg, la pression passant dans ce cas de 140 à 213, ne cessa qu'en 199 s et fit apparaître de grandes oscillations cardiaques encore accrues.

Enfin lorsque le chien eut reçu au total 7 mg de perloline par kilogramme (1 + 2 + 4 mg), l'adrénaline, ici aussi à la même dose, fit monter de 140 à 211, soit de 71 mm Hg, la pression artérielle qui ne revint à son niveau initial qu'en 227 s. Cette hypertension coexista avec de grandes oscillations cardiaques plus marquées et plus nombreuses encore qu'auparavant.

(1) *Nature*, **148**, 1941, p. 782 et *New Zeal. J. Sc. Techn.*, **24**, 1942, p. 149 B.
(2) *New Zeal. J. Sc. Techn.*, **27**, 1945, p. 38 B.
(3) *Ibid.*, **24**, 1942, p. 155 B.
(4) *Ibid.*, **25**, 1943, p. 167 B.

PHYSIOLOGIE. — *Action de la dl-thyroxine sur la durée d'évolution de la phase de grand accroissement du follicule chez la Poule domestique.* Note (*) de M. **Louis Lacassagne**, présentée par M. Clément Bressou.

L'administration par voie buccale de doses croissantes de *dl*-thyroxine à des poules en ponte, provoque une diminution des réserves vitellines de chaque ovule et un abaissement de l'intensité de ponte. Cette diminution des réserves vitellines est corrélative d'une augmentation de la durée d'évolution de la phase de grand accroissement du follicule.

La thyroxine inhibe partiellement ou totalement l'hyperlipémie, l'hyperprotéinémie, l'hypercalcémie et l'hyperphosphorémie sanguines qui suivent l'injection de gonadotrophine sérique (1) ou d'œstrogènes (2), (3) et réduit les réserves vitellines de chaque ovule (4), (5).

Nous avons administré à cinq poules âgées de 11 mois et maintenues dans un local conditionné en lumière (14 h par jour) et partiellement conditionné en température ($t \geqq 12^\circ$ C) des quantités de *dl*-thyroxine croissantes.

Les doses quotidiennes successives ainsi administrées ont été de 0,5-1-1,5-2-2,5-3 et 3,5 mg. Chacune de ces doses fut distribuée durant une semaine sauf la première qui fut administrée durant trois jours seulement et la dernière qui fut administrée durant deux semaines afin d'obtenir un effet sur la totalité des couches vitellines des derniers œufs pondus. Un lot identique de cinq animaux fut pris comme lot témoin.

Nous avons évalué les réserves vitellines de chaque œuf par dessiccation sous vide et mesuré la durée d'évolution de la phase de grand accroissement du follicule à l'aide de colorants liposolubles. Ces colorants par leur dépôt dans le follicule permettent de reconstituer à partir des œufs pondus l'état de l'ovaire quel que soit le moment de l'expérience.

1° Nous avons vérifié que la thyroxine, dans ces conditions, abaisse de façon très sensible la quantité de vitellus renfermée dans chaque ovule; cette réduction est essentiellement fonction de la dose et peut atteindre une valeur moyenne égale à 27 % de la valeur des réserves avant le traitement hormonal. (Nous appelons ovule tout ovocyte détaché de l'ovaire et ceci depuis la rupture du follicule jusqu'à la ponte de l'œuf, que la fécondation soit intervenue ou non durant cet intervalle.)

2° Les différences entre les réserves vitellines extrêmes renfermées dans les ovules issus d'une même poule peuvent ainsi atteindre 48 % de la valeur moyenne de ces réserves avant l'administration de la thyroxine et ceci sans interruption de la ponte.

3° La diminution des réserves vitellines est due non pas à une déhiscence prématurée du follicule mais à un abaissement du taux de dépôt quotidien de vitellus, ce qui est en accord avec les conclusions de V. S. Asmundson et P. Pinsky [5].

4° Cette diminution de la quantité de vitellus renfermée dans chaque ovule est corrélative de l'augmentation de la durée de la phase de grand accroissement du follicule. Cette augmentation est importante comme le font ressortir les chiffres inscrits au tableau ci-dessous :

Durée d'évolution de la phase de grand accroissement du follicule.

(Moyenne par lot et par période, exprimée en jours.)

	Période de base.	Période de traitement.	Différence.	Différence significative à
Lot traité........	7,35 ± 0,11	8,73 ± 0,17	+1,38	1 ‰
Lot témoin.......	7,22 ± 0,11	7,08 ± 0,09	−0,14	Non significative
Différence........	0,13	1,65	–	–
Différence significative à........	Non significative	1 ‰	–	–

Notons enfin que deux animaux traités ont respectivement pondu un œuf quelques jours après que la phase de grand accroissement, mesurée par le dépôt de vitellus, ait été achevée; c'est ainsi qu'un ovule dont l'évolution avait duré 10,5 jours n'a été pondu que 9 jours après et qu'un autre dont l'évolution s'était achevée en 8,5 jours n'a été pondu que 14,5 jours après le début de sa phase de grand accroissement.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) J. Clavert, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1868.

(2) W. Fleishmann et J. A. Fried, *Endocrinology*, 36, 1945, p. 405-415.

(3) T. Hosoda, T. Kaneko, K. Mogi et T. Abe, *Tenth world's Poultry Congress*, 1954, p. 134-136.

(4) V. S. Asmundson, *Poul. Sc.*, 10, 1931 *a*, p. 157-165.

(5) *Poul. Sc.*, 14, 1935, p. 99-104.

(*Station de Recherches avicoles, Domaine de Vilvers, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la thyroxine et de l'hormone somatotrope sur le pancréas exocrine du jeune Rat.* Note (*) de M. **Antonio Sesso**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons constaté que le pancréas du rat, pendant les phases précoces du développement post-natal, présente d'importantes modifications. A la naissance, les cellules exocrines présentent peu de granulations de zymogène, la basophilie cytoplasmique basale est faible, les nucléoles sont petits et peu colorables; les lobules pancréatiques sont grêles et séparés les uns des autres. Entre le 10e et le 15e jour de la vie, apparaissent les signes cytologiques classiques d'une activité sécrétoire intense : accumulation basale de ribonucléines, nucléoles de grande taille, grains de zymogène nombreux; corrélativement, le poids relatif de l'organe, par rapport au poids du corps, augmente brusquement. Les lobules se développent, se rapprochent, pour n'être plus séparés finalement que par de minces septums conjonctifs. Vers le 30e jour, l'organe a l'aspect qu'il aura chez l'adulte.

Nous avons recherché si ces modifications ne peuvent être conditionnées par voie hormonale. Nous avons étudié l'effet de la thyroxine (T) et de l'hormone somatotrope (H. S.), qui, dans beaucoup d'autres cas, se sont montrés actifs sur les organes en croissance.

Nos expériences ont été effectuées sur 60 rats de 8 à 10 jours, et organisées en factorielles 2×2, chaque groupe expérimental étant constitué par les quatre combinaisons possibles entre « Hormone somatotrope » à deux niveaux : non traité et injecté quotidiennement à la dose de 0,2 mg et « Thyroxine » à deux niveaux : non traité et dose quotidienne de 0,1 mg. Chaque groupe expérimental a été constitué par une nichée séparée, et les quatre traitements possibles ont été assignés par tirage au sort à quatre

individus de la nichée. Les injections ont été pratiquées pendant 3, 4, 5 ou 6 jours. Les résultats ont été analysés par l'analyse de variance. La thyroxine a été essayée également à la dose quotidienne de 0,2 mg, mais cette dose s'est révélée toxique, et les résultats avec cette série n'ont pas été pris en considération.

Le tableau présente les résultats des pesées du pancréas chez des animaux de 9 jours traités pendant 6 jours et sacrifiés le 16e jour de la vie, ainsi que l'analyse de variance correspondante. Les quatre premières colonnes indiquent les poids du pancréas en milligrammes pour 100 g de poids corporel.

	Nichées.				
	I.	II.	III.	IV.	Moyennes.
Contrôles	138	194	151	159	156
Thyr.	372	324	302	411	352
H. S.	170	231	167	214	195
Thyr. + H. S.	431	371	346	381	382

	Thyr.	H. S.	Interaction.	Nichées.	Erreur.
Carrés moyens	143 262	4 225	25	1 862	1 131
Degrés de liberté	1	1	1	3	9
F	81,77	3,74	<1	1,65	–

Le test F démontre que l'augmentation relative du poids du pancréas causée par la thyroxine est hautement significative ($P < 0,01$) tandis que l'hormone somatotrope n'a pas d'effet significatif ($P > 0,05$) et que l'interaction est négligeable.

Cytologiquement, les animaux injectés de thyroxine montrent une augmentation considérable de la quantité de grains de zymogène, de l'intensité de basophilie cytoplasmique basale, de la dimension des nucléoles. En outre, le tissu conjonctif interacineux et interlobulaire prend l'aspect et la disposition de l'adulte. Toutes ces modifications sont déjà bien visibles après trois jours de traitement et très marquées après cinq ou six jours. Les animaux traités par l'hormone somatotrope seule ne présentent pas de modifications par rapport aux témoins, ceux traités par un mélange des deux hormones ne diffèrent pas de ceux traités par la thyroxine seule.

Il semble donc bien que la thyroxine est capable de causer la « maturation » cytologique du pancréas, tandis que l'hormone somatotrope ne peut être considérée comme facteur essentiel de cette transformation.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude de la fonction corticosurrénalienne par la mesure simultanée de la corticostérone dans le sang périphérique et de l'acide ascorbique surrénalien.* Note de MM. **Roger Guillemin, Georges W. Clayton, J. Darrel Smith** et **Harry S. Lipscomb** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La mesure des corticoïdes plasmatiques est plus sensible que celle de la concentration de l'acide ascorbique surrénalien en tant qu'index d'activité corticotrope. La mesure simultanée des deux variables montre que la corticoïdogénèse peut être stimulée sans modification décelable de la concentration surrénalienne en acide ascorbique.

Les méthodes usuelles de mesure de l'activité hypophysosurrénalienne ont, jusqu'ici, fait essentiellement appel à des critères indirects de l'activité corticosurrénalienne. La méthode de Sayers (2) basée sur les modifications de la concentration de l'acide ascorbique surrénalien a été et est encore le test le plus couramment utilisé pour apprécier la stimulation hypophyso-surrénalienne chez l'animal de laboratoire. Ce même test est aussi le bio-étalonnage officiel « provisoire » des diverses Pharmacopées pour l'hormone corticotrope (ACTH). Malgré l'utilisation intensive du test de Sayers depuis 1946, le rôle de l'acide ascorbique dans la corticoïdogénèse de « base », ou dans sa stimulation par l'ACTH, est encore complètement inconnu; les quelques hypothèses avancées dernièrement à ce sujet attendent une confirmation expérimentale. Ainsi, une large part de notre connaissance des rapports hypophysosurrénaliens est-elle basée sur les résultats d'une méthode dont nous ignorons la signification intime. En fait, nombre de situations expérimentales ont été rapportées qui suggèrent la possibilité de dissociations entre l'effet corticoïdogénique et la déplétion de l'acide ascorbique surrénalien. D'où l'intérêt d'une méthode simple qui permettrait de mesurer directement, dans un petit volume de plasma, les corticoïdes du type de la corticostérone (composé principal de la sécrétion surrénalienne du Rat) et qui serait suffisamment sensible pour permettre d'en étudier les variations dynamiques aux niveaux physiologiques.

Une technique capable de déterminer les corticoïdes libres dans 2 ml de plasma, et basée sur la fluorescence du cp. B dans SO_4H_2 (3), a été récemment mise à notre disposition grâce au Docteur R. Silber (4). Après un certain nombre de modifications secondaires, la méthode actuellement utilisée dans notre laboratoire mesure facilement 0,05 µg de cp. B dans un échantillon, avec des recouvrements de 88 à 113 % dans l'eau, 97,5 à 98,7 % dans le plasma, à des doses variant de 0,6 à 1,33 µg de cp. B (alcool libre) cristallisé. L'addition à des échantillons de plasma, d'adréna-

line, nor-adrénaline, 5-hydroxytryptamine, à des doses 100 à 1000 fois supérieures à celles rencontrées *in vivo* n'interfère pas avec la mesure des corticoïdes.

L'animal d'expérience est le Rat mâle Sprague-Dawley, de souche Holtzman, pesant de 150 à 200 g. Nos résultats montrent que chez l'animal normal, le niveau des corticoïdes circulant (exprimés en corticostérone) est de 9 à 15 µg/100 ml de plasma. Ce chiffre tombe à 3 ou 4,5 après surrénalectomie bilatérale ou hypophysectomie; l'origine de cette fluorescence résiduelle reste à déterminer. L'injection de 0,25 et 0,50 mU d'ACTH (référence standard U. S. P.) chez l'hypophysectomisé, produit une augmentation des corticoïdes circulant qui est maximale à la 15e minute après l'injection, avec retour progressif vers le niveau de départ entre 30 et 60 mn, fonction de la dose injectée (tableau 1 A). La réponse obtenue à un temps donné semble être une fonction linéaire du logarithme de la dose d'ACTH administrée; la limite inférieure de sensibilité de la méthode est d'environ 0,1 mU d'ACTH référence standard U.S.P. (tableau 1 B).

TABLEAU I.

Concentration des corticoides plasmatiques libres et de l'acide ascorbique surrénalien après injection d'ACTH.

A, *en fonction du temps;* B, *en fonction de la dose.*

	Temps (mn).	ACTH (mU).	Acide ascorbique (µg % mg sur).	Cp. B (µg% ml/plasma).	Variations. Acide ascorbique % contrôles.	Variations. Cp. B % contrôles.
	0	Contrôles	474 ± 12	5,5 ± 0,2	–	–
	15	0,25	412 ± 26	19,9 ± 2,3	— 8	+261
	30	0,25	427 ± 14	10,3 ± 0,7	— 9	+ 87
A...	60	0,25	415 ± 6	5,9 ± 0,5	—12	+ 7
	15	0,50	365 ± 5	38,8 ± 2,9	—22	+605
	30	0,50	367 ± 5	22,3 ± 1,7	—22	+305
	60	0,50	384 ± 16	7,1 ± 0,5	—19	+ 7
	0	Contrôles	472 ± 10	5,8 ± 0,1	–	-
	15	0,05	503 ± 6	5,7 ± 0,3	–	–
	15	0,1	485 ± 13	7,8 ± 0,8	–	+ 36
B...	15	0,2	474 ± 15	11,6 ± 1,5	–	+100
	15	0,4	408 ± 13	27,2 ± 1,6	—13	+369
	15	0,8	357 ± 12	37,3 ± 2,3	—32	+543

A et B sont deux expériences différentes, faites séparément sur deux envois d'animaux différents.

Chez l'animal normal sous anesthésie au pentobarbital, le *stress* (approche de la carotide commune gauche et injection intracarotidienne de 0,2 ml ClNa 0,9 %) augmente le niveau des corticoïdes circulant de 15 à 57 µg

pour 100 ml de plasma, la concentration maximale étant observée 15 mn après le début de l'opération. La même technique de « stress » chirurgical est sans effet sur le niveau des corticoïdes restant chez l'animal surrénalectomisé ou hypophysectomisé.

La mesure concomitante des concentrations de l'acide ascorbique surrénalien chez les mêmes animaux montre qu'il est possible d'observer une stimulation considérable de la corticoïdogénèse sans variation de l'acide ascorbique (tableau 1A et 1B). D'autre part, la chute de l'acide ascorbique, maximale 15 mn après injection d'ACTH, reste à ce niveau pendant 60 mn, plusieurs heures ou au contraire tend à disparaître, suivant la dose d'ACTH administrée; pendant ce même temps les corticoides plasmatiques montrent des changements dynamiques considérables (tableau 1 A). Ainsi non seulement la mesure des variations de l'acide ascorbique semble-t-elle moins sensible que celle des corticoïdes plasmatiques, mais surtout ne donne-t-elle pas une image exacte du degré de stimulation de la corticosurrénale à un temps donné.

(1) Travail subventionné par le Ministère de la Santé, U. S. Public Health Service (No A-1276).

(2) M. A. Sayers, G. Sayers et L. Woodbury, *Endocrinology*, 42, 1948, p. 379.

(3) G. Sweat, *Ann. Chem.*, 26, 1954, p. 773.

(4) Communication personnelle, 1957.

(*Baylor University College of Medicine, Houston, U. S. A.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *L'évolution du Cartilage de Meckel chez un Insectivore, la Taupe* (Talpa europæa *L.*). Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Chez les Mammifères, le Cartilage de Meckel s'ossifie, au cours de l'ontogénie. Mais, à son niveau, l'évolution cytologique varie avec les genres. On peut ainsi la résumer :

Cartilage ——→ Tissu conjonctif ——→ Os conjonctif (*Talpa*)

ou

Cartilage ——————————→ Os enchondral (le plus souvent).

Les Insectivores constituent un ordre très primitif de Mammifères euthériens et, parmi eux, la Taupe (*Talpa*) est, à beaucoup d'égards, l'un des plus archaïques. La présente étude se rapporte à un fœtus de *Talpa europæa* L., d'une longueur de 37 mm, originaire de Hollande (2). Les coupes histologiques pratiquées sur ce fœtus sont horizontales et numérotées de haut en bas.

1. *Le Cartilage de Meckel du fœtus de Taupe.* — Le Cartilage de Meckel, très constant au niveau de la mâchoire inférieure du fœtus des Mammifères et de l'Homme, correspond à la région antérieure du premier arc viscéral (arc mandibulaire) des Poissons cartilagineux, où il persiste toute la vie; il demeure, typiquement, séparé de son homologue, sur la ligne médiane.

Chez le fœtus de *Talpa europæa* :

1° Vers l'avant, le Cartilage de Meckel est *continu* : on ne voit pas d'interruption entre le Cartilage du côté droit et celui du côté gauche (coupe 9). Cette morphologie exceptionnelle tient, de toute évidence, à la vie très particulière, souterraine et fouisseuse, de la Taupe. A ce niveau, la substance cartilagineuse est normale.

2° Plus bas (coupe 10), le Cartilage est divisé en son milieu, mais dans la région postérieure seulement.

3° Sur des coupes inférieures (11 et 12), il existe deux sections symétriques ovalaires, l'une droite, l'autre gauche, comme il est de règle. Vers l'avant de chaque section, les cellules cartilagineuses forment un îlot, au contact du périchondre; vers l'arrière, il existe, maintenant, une masse de tissu *conjonctif* qui dérive du Cartilage, ainsi qu'on le voit mieux encore sur la coupe 15, où les cellules cartilagineuses se transforment en cellules conjonctives par allongement de leur noyau, disparition progressive de leur capsule et de la substance fondamentale cartilagineuse qui les entourait. Parmi les travées d'os conjonctif constituées en dehors du Cartilage, certaines se prolongent à l'intérieur du tissu conjonctif néoformé, qui s'ossifie peu à peu. Il n'y a pas d'os enchondral : la mandibule tout entière provient donc d'une *ossification conjonctive*. Fait remarquable, les centres cartilagineux de la base du crâne évoluent comme le Cartilage de Meckel, en sorte que leur ossification est, elle aussi, conjonctive.

2. *Considérations sur l'évolution du Cartilage de Meckel, chez les Mammifères.* — Il existe une différence essentielle dans l'évolution du Cartilage de Meckel de *Talpa*, d'une part, des *Rongeurs* (*Mesocricetus*), d'autre part. En ce qui concerne ces derniers, il se produit, en effet, une *ossification* directe de la substance fondamentale *cartilagineuse* ([2]).

Quant à l'*ossification conjonctive* du Cartilage de Meckel, elle s'observe, non seulement chez la Taupe, mais aussi chez le Tarsier (*Tarsius spectrum* Geoffr.), d'après un fœtus avancé, dont j'ai examiné les coupes histologiques ([3]). *Talpa* et *Tarsius* sont, on le sait, des représentants très archaïques d'Ordres d'Euthériens, eux-mêmes fort primitifs : Insectivores et *Primates*.

3. *Conclusions.* — Les divergences si nombreuses des Anatomistes au sujet de la « disparition du Cartilage de Meckel » tiennent, au moins en partie, au fait que ce cartilage devient substance *conjonctive*, avant de

se calcifier, chez certains Mammifères archaïques, alors que chez d'autres, évolués, comme les Rongeurs, l'ossification se constitue directement, à partir du cartilage : c'est une *ossification enchondrale.*

En somme, le Cartilage de Meckel se calcifie, au cours de l'ontogénie; mais, à son niveau, l'évolution cytologique varie avec les genres considérés; on peut ainsi la résumer :

Cartilage ⟶ Tissu conjonctif ⟶ Os conjonctif (*Talpa*, *Tarsius*)

ou, en général,

Cartilage ⟶ Os enchondral.

L'ossification conjonctive est certainement le mode d'ossification le plus primitif.

(1) Cette pièce très intéressante, qui appartient au Laboratoire d'Anatomie et d'Embryologie de l'Université d'Utrecht, a été mise à ma disposition par M. le Professeur J. H. van Deth.

(2) M. Friant, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1071.

(3) Au Laboratoire Hubrecht, à Utrecht.

BIOLOGIE. — *Constance de la relation de croissance nucléocytoplasmique dans certains neurones pendant le développement.* Note (*) de MM. **André R. Cruz** et **Lucien Lison**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons étudié la relation nucléocytoplasmique dans divers types de neurones chez le Crapaud *Bufo marinus* et chez la Poule, dès l'époque où ces neurones peuvent être distingués dans les stades jeunes du développement embryonnaire jusque chez l'adulte. La présente Note se réfère aux résultats obtenus pour les neurones des ganglions sympathiques paravertébraux, chez la Poule et les neurones des ganglions sensitifs spinaux, chez le Crapaud. Par volume cytoplasmique, nous entendons le volume du péricaryon après déduction du volume nucléaire; des études de G. Levi (1) résulte que le volume des prolongements est proportionnel à celui du péricaryon, et par conséquent la mesure de celui-ci ne diffère de celle du volume cytoplasmique total que par un facteur constant.

La relation N/C n'est pas constante, mais va en diminuant à mesure que le volume cellulaire s'accroît. Cependant, si, au lieu de comparer les volumes, on compare leurs logarithmes, on constate que ceux-ci restent en proportion constante : dans un graphique où l'on porte en abscisses les logarithmes des volumes nucléaires et en ordonnées les logarithmes des volumes cytoplasmiques, les points s'ordonnent suivant une droite.

Nous avons soumis à l'analyse statistique les lignes de régression des loga-

rithmes volume nucléaire (log N) sur les logarithmes volume cytoplasmique (log C). Chez un même animal, les neurones d'un même type présentent des différences de volume assez considérables, et par conséquent on peut calculer des lignes de régression séparées pour chaque animal. Chez la Poule, nous avons trouvé pour les neurones ganglionnaires sympathiques des coefficients de régression de 0,59, 0,44, 0,53, 0,46, 0,45, 0,49 respectivement chez des embryons de 10, 14 et 16 jours d'incubation, et chez des individus de 100, 440 et 890 g.

D'autre part, les neurones cessent de se multiplier très tôt et s'accroissent en taille à mesure que l'animal grandit; par conséquent, on peut calculer une ligne de régression entre moyennes d'animaux différents. Pour les six animaux précédents, nous avons trouvé pour cette ligne un coefficient de régression égal à 0,46. L'analyse de variance des régressions, indiquée dans le tableau ci-dessous, permet d'étudier la signification de ces résultats; pour chaque animal, 25 cellules ont été mesurées.

Source de variation.	Somme des carrés.	Degrés de liberté.	Carré moyen.
Variation totale	11 652 (*a*)	148	–
Entre animaux	3 307 (*b*)	4	–
Entre cellules d'un même animal	8 326 (*c*)	142	58,6
Différence entre « Régression entre animaux » et « Régression moyenne entre cellules d'un même animal »	21 (*d*)	1	21,0
Déviations depuis les régressions individuelles.	8 076 (*e*)	138	58,5
Différences entre les six régressions « Entre cellules d'un même animal »	250 (*f*)	5	50,0

(*a*), (*b*), (*c*), $Sy^2-(Sxy)^2/Sx^2$; $Y = \log N$; $X = \log C$;
(*d*), $a-(b+c)$;
(*e*), Somme des $[Sy^2-(Sxy)^2/Sx^2]$ calculés pour chaque animal séparément;
(*f*), $c-e$.

Les tests de signification démontrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les coefficients de régression obtenus séparément chez des animaux différents ($F = 50 : 58{,}5 = 0{,}85$) et que ceux-ci ne diffèrent pas du coefficient de régression entre moyennes des animaux ($F = 21{,}0 : 58{,}6 = 0{,}39$). Il y a donc constance parfaite du rapport log N/log C pour tous les neurones, à la fois pendant la différenciation cellulaire (qui cause les différences de tailles chez un même individu) et pendant la croissance cellulaire (qui cause les différences de tailles moyennes chez des individus différents).

L'équation qui exprime la relation entre volume nucléaire et volume cytoplasmique $\log N = \log a + b \log C$, mise sous une autre forme $N = aC^b$, représente la relation d'allométrie bien connue, qui décrit les dimensions relatives entre deux organes, ou entre un organe et l'organisme entier

[J. S. Huxley (2), G. Teissier (3), E. C. R. Reeve, J. S. Huxley, P. B. Medawar, O. W. Richards et A. J. Kavanagh (4)]. Il est intéressant de la voir se vérifier à l'échelle intracellulaire et de constater avec quelle exactitude elle est applicable à notre matériel, qui présente une variation de taille extrêmement ample, beaucoup plus ample que celle des autres objets où la relation d'allométrie a été décrite : les valeurs extrêmes de volume cytoplasmique dans les neurones que nous avons étudiés représentent en effet une différence de taille de l'ordre de 1 à 3 500.

(*) Séance du 7 octobre 1957.
(1) *Arch. Ital. Anat.*, 5, 1906, p. 291.
(2) *Problems of relative Growth*, London, 1932.
(3) *Trav. Stat. Biol. Roscoff*, 9, 1931; *Ann. Physiol. et Physico-Chimie Biol.*, 12, 1936; *Biometrics*, 4, 1948.
(4) *Essays on Growth and Form.*, Oxford, 1945.

GÉNÉTIQUE. — *Analyse des groupes de liaison génétique de différentes souches donatrices d'*Escherichia coli K 12. Note (*) de MM. **François Jacob** et **Élie L. Wollman**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

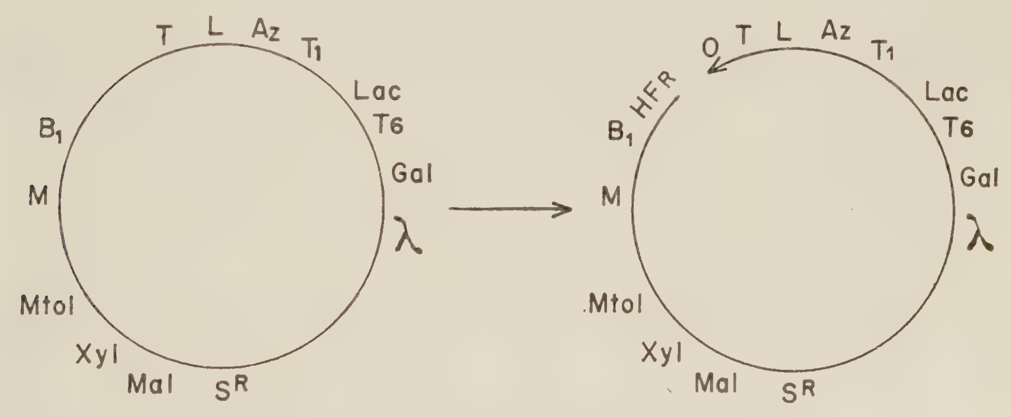
L'analyse génétique des caractères transférés à haute fréquence par différents mutants Hfr conduit à disposer l'ensemble des caractères génétiques d'*E. coli* K 12 sur une courbe fermée. La mutation $F^+ \rightarrow$ Hfr pourrait s'expliquer par l'ouverture de cette courbe fermée en un point et l'insertion du « facteur sexuel » à l'une des extrémités ainsi définies, l'autre extrémité devenant l'origine.

La majorité (sinon la totalité) des recombinants formés dans un croisement entre bactéries F^+ et F^-, est le fait de rares mutants Hfr (haute fréquence de recombinaison) apparus spontanément dans la population de bactéries donatrices F^+ (1). Pour un type de Hfr donné, la conjugaison comporte le transfert orienté du chromosome des bactéries Hfr aux bactéries réceptrices F^-, la même extrémité O (origine) du chromosome Hfr pénétrant toujours la première dans les bactéries F^- (2). Au cours de la pénétration du chromosome Hfr, des ruptures spontanées se produisent de telle sorte que la grande majorité des zygotes ne reçoivent qu'un segment chromosomique des bactéries Hfr (3). Le transfert de la totalité du chromosome Hfr, quoique possible, est par conséquent exceptionnel : la fréquence de transmission d'un caractère génétique du type parental Hfr à un recombinant est donc d'autant moins probable que ce caractère est situé plus loin de l'origine O.

Divers types de mutants Hfr ont été isolés et, pour chacun de ces types, on a déterminé, d'une part, les caractères transmis à haute fréquence et, d'autre part, l'ordre de leur transfert (2). Quelques-unes des séquences ainsi déterminées sont rapportées ci-dessous (4) :

Type Hfr H	O TL Az T_1 Lac T_6 Gal λ
» 1	O L T B_1 M Mtl Xyl Mal Sm
» 2	O T_1 Az L T B_1 M Mtl Xyl Mal Sm
» 3	O T_6 Lac T_1 Az L T B_1 M Mtl Xyl Mal Sm
» 4	O B_1 M Mtl Xyl Mal Sm λ Gal
» 5	O M B_1 T L Az T_1 Lac T_6 Gal λ

On voit que les divers types de mutants Hfr diffèrent, non seulement quant à la nature du segment chromosomique transféré à haute fréquence, mais encore par l'ordre dans lequel les caractères portés par ce segment pénètrent dans les bactéries réceptrices. Les liaisons entre caractères génétiques demeurent cependant inchangées, sauf en ce qui concerne les caractères qui, pour un type de Hfr donné, se trouvent liés à l'origine O. Par exemple, chez les types 2, 3 et 5, les caractères TL sont liés d'un côté aux caractères Az et T_1, de l'autre aux caractères B_1 et M. Chez le type Hfr H, les caractères TL, liés à O d'un côté, restent liés de l'autre à Az et T_1, mais ne sont plus liés à B_1 et M. Chez le type 1, au contraire, les caractères TL liés à O d'un côté, le sont de l'autre à B_1 et M et non plus à Az et T_1. Ceci est vrai pour toutes les souches Hfr étudiées jusqu'ici, quelle que soit la souche F^+ d'*E. coli* K 12 à partir desquelles elles ont été isolées. Il semble donc exister, par delà la diversité des types de mutants Hfr, un ordre univoque dans lequel peuvent être disposés les différents caractères génétiques d'*E. coli* K 12.



Représentation schématique du groupe de liaison d'*E. coli* K 12 et du mécanisme hypothétique d'une mutation $F^+ \rightarrow$ Hfr.

En rapprochant les résultats de l'analyse génétique des segments chromosomiques transférés à haute fréquence par divers types de bactéries Hfr, on peut tenter de dresser une carte génétique de l'ensemble des caractères étudiés chez *E. coli* K 12. En procédant de proche en proche, on parvient

à la conclusion que ces caractères sont tous liés, de part et d'autre, les uns aux autres, ce qui conduit à les disposer le long d'*une courbe fermée*, une circonférence par exemple (voir *figure*). Alors que le groupe de liaison d'un type particulier de Hfr peut être représenté par une ligne interrompue dont l'une des extrémités est l'origine O caractéristique de ce type, il n'existe en effet aucune raison pour interrompre en un point quelconque le groupe de liaison déduit de l'étude de l'*ensemble* des types Hfr. Comme les différents types de Hfr proviennent, par mutation, de bactéries F^+, on peut imaginer que la représentation circulaire obtenue par juxtaposition des segments transmis à haute fréquence par ces types Hfr pourrait correspondre au groupe de liaison des bactéries F^+.

Il est inutile de souligner que cette représentation n'est encore qu'un schéma destiné à rendre compte de l'ensemble des résultats. Elle permet d'expliquer les difficultés rencontrées dans l'analyse des croisements $F^+ \times F^-$ lorsqu'on tentait de disposer l'ensemble des caractères génétiques d'*E. coli* K 12 sur un même groupe de liaison linéaire ([5]), ([6]).

Dans cette représentation circulaire, le groupe de liaison d'un type quelconque de Hfr peut être obtenu en ouvrant la courbe fermée en un point déterminé et en insérant l'origine O à l'une des extrémités ainsi formées, ce qui définit à la fois la nature du segment génétique transféré à haute fréquence et l'ordre de transfert des caractères portés par ce segment.

Dans un croisement $F^+ \times F^-$, seul le facteur sexuel F est transmis à haute fréquence. Dans un croisement Hfr $\times F^-$, les recombinants formés à haute fréquence sont F^-. Seuls certains des recombinants formés à basse fréquence sont Hfr ([6]), ([7]) (d'autres sont F^+). La mutation $F^+ \rightarrow$ Hfr comporte donc à la fois le passage d'un groupe de liaison vraisemblablement circulaire à un groupe de liaison linéaire défini par son origine O, et une modification considérable de la fréquence de transmission du déterminant sexuel (F^+ ou Hfr). Tout se passe comme si celui-ci se trouvait dorénavant lié aux caractères génétiques qui sont transmis avec la fréquence la plus basse dans un croisement Hfr $\times F^-$, c'est-à-dire aux caractères qui sont transférés les derniers. Nous avons pu vérifier qu'il en était bien ainsi pour les diverses souches de Hfr que nous avons étudiées.

On est donc conduit à faire l'hypothèse que la mutation $F^+ \rightarrow$ Hfr comporterait un seul événement : l'insertion du facteur sexuel en un point du groupe de liaison circulaire. Cette insertion aurait pour conséquence l'ouverture de la courbe fermée, dont l'une des extrémités porterait désormais le facteur sexuel et dont l'autre extrémité deviendrait l'origine O du groupe de liaison linéaire ainsi formé. Par ses propriétés, le facteur sexuel serait donc comparable aux « éléments de contrôle » décrits chez le Maïs ([8]).

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 303.

(2) E. L. Wollman et F. Jacob, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2449.

(3) E. L. Wollman et F. Jacob, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 323.

(4) Synthèses de la thréonine (T), leucine (L), méthionine (M), vitamine B_1 (B_1), fermentation du lactose (Lac), galactose (Gal), maltose (Mal), xylose (Xyl), mannitol (Mtl), résistance à la streptomycine (Sm), au nitrure de sodium (Az), aux phages T_1 et T_6; prophage λ.

(5) R. Clowes et D. Rowley, *J. gen. Microb.*, 11, 1954, p. 250.

(6) L. L. Cavalli-Sforza et J. L. Jinks, *J. Genetics*, 54, 1956, p. 87.

(7) W. Hayes, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 18, 1953, p. 73.

(8) B. Mc Clintock, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 21, 1956, p. 197.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les nucléotides acidosolubles de l'encéphale du Rat et du Lapin.* Note (*) de M. **Paul Mandel** et Mme **Suzanne Harth**, présentée par M. René Fabre.

La fraction acidosoluble du cerveau du Rat et du Lapin contient des nucléosides mono-, di- et triphosphates de l'adénine, de la guanine, de la cytosine et de l'uracyle. Les adénosines-nucléotides representent environ la moitié du total. Les différences entre les deux espèces étudiées sont faibles.

Les données récentes (1), (2), (3), (4) sur le rôle des nucléotides acidosolubles comme coenzymes et comme précurseurs dans la synthèse des acides ribonucléiques (5), nous ont incité à étudier la répartition et le métabolisme des nucléosides mono-, di- et triphosphates dans le système nerveux central. Nous n'avons relevé dans la bibliographie qu'une chromatographie de cerveau de Rat présentée à titre de comparaison avec celle des tissus cancéreux sans que les auteurs fournissent d'indications quantitatives sur la répartition des divers nucléotides (6).

Les essais qui font l'objet de la présente Note ont porté sur les hémisphères cérébraux de 133 rats blancs et de 12 lapins. Les rats âgés de 6 à 15 mois, d'un poids variant de 200 à 300 g et les lapins d'un poids de 1,5 à 2,5 kg ont été sacrifiés par décapitation et la tête immédiatement immergée dans un mélange d'acétone et neige carbonique. Nous avons ensuite prélevé les cerveaux qui restaient congelés pendant toute la durée de la dissection dans une vitrine à — 5°. Après un broyage à l'homogénéiseur de Potter dans l'acide perchlorique 0,6 N et à 0°, la fraction acido-soluble a été séparée par centrifugation à 20 000 t/mn pendant 20 mn dans une centrifugeuse réfrigérée « Spinco L». Le culot a subi une nouvelle extraction par l'acide perchlorique 0,2 N dans les conditions déjà citées et l'ensemble des fractions acido-solubles a été neutralisé par la potasse à la température de — 5°. Après séparation du perchlorate de potasse insoluble par centrifugation dans une centrifugeuse réfrigérée à 0°, le surnageant

a été soumis à une chromatographie sur colonne de « Dowex 1 X 8 » (200 à 400 *mesh*) selon la technique de H. Schmitz et coll. [2], [3], [4]. Nous avons effectué 12 chromatographies sur des lots de 10 à 20 cerveaux de rats et 3 chromatographies portant sur 4 lapins chacune. Le résultat d'une des chromatographies portant sur 20 hémisphères cérébraux de rats est représenté dans la figure 1.

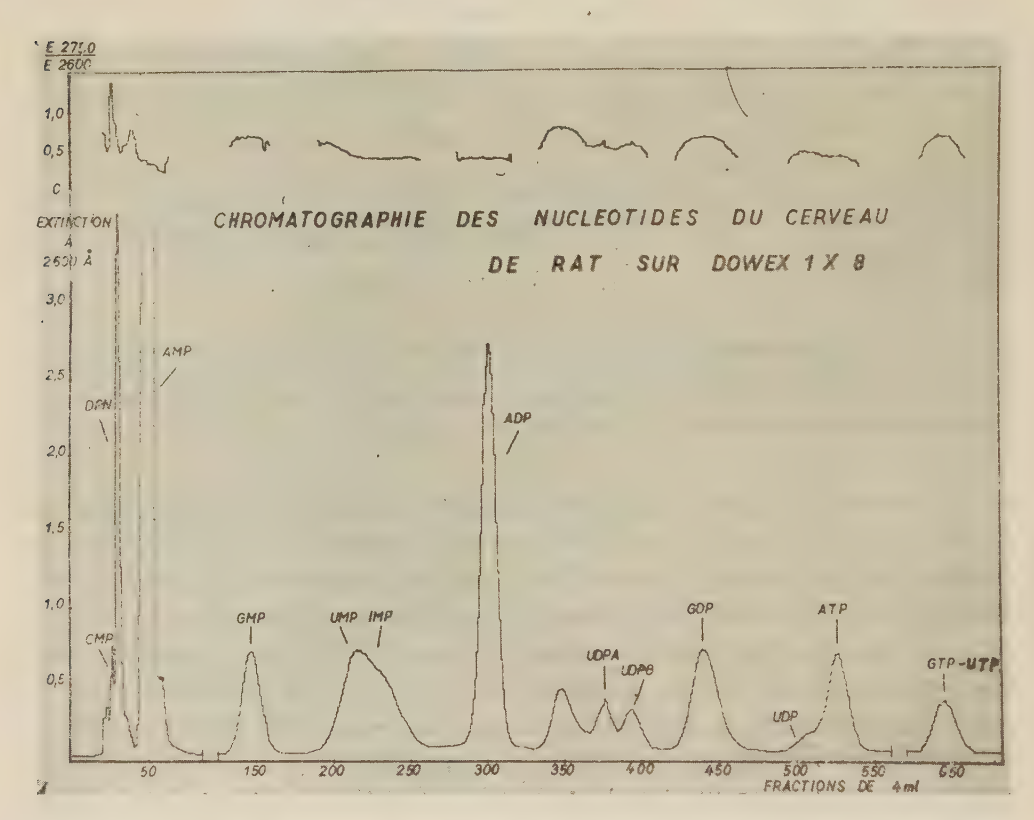


Fig. 1. — La nature des composés des divers pics a été déterminée après rechromatographie sur colonne tenant compte de l'absorption dans l'ultraviolet à deux longueurs d'onde 2 600 et 2 750 Å, des résultats du dosage des phosphates selon A. P. Briggs [7], de la détermination des pentoses selon W. Mejbaum [8] et d'une identification par chromatographie sur papier Whatman n° 1 à l'aide des solvants suivants : isobutyrate d'ammonium (100 : 60), propanol-ammoniaque-eau (60 : 30 : 10). Après élution des spots, des courbes d'absorption détaillées ont été effectuées; la réalité de la liaison 5-phosphate des divers nucléotides a été démontrée par l'étude de l'hydrolyse à l'aide d'une 5-phosphonucléotidase. Dans le cas de l'uridine-diphosphate-glucose (U. D. P. Gl.), l'identité de l'ose a été établie par chromatographie sur Whatman n° 1 (solvant : pyridine-acétate d'éthyle-eau, 1 : 2 : 2). Pour la mise en évidence de l'uridine-diphosphate-N-acétyl-glucosamine (U. D. P. A.), nous avons employé la réaction d'Aminoff et coll. [9] modifiée par Reissig et coll. [10]. Le diphosphopyridine-nucléotide (D. P. N.) a été identifié selon Colowick et coll. [11].

Il résulte de l'ensemble de nos essais qu'on trouve dans le cerveau des nucléosides mono-, di- et triphosphates de l'adénine, de la guanine, de l'uracyle et de la cytosine à côté de l'U.D.P.Gl, l'U.D.P.A. et du

D.P.N. comme c'est le cas pour un certain nombre d'autres tissus ou microorganismes étudiés jusqu'à présent (2), (3), (4), (12). La cytidine-diphosphate dont nous avons de fortes raisons de soupçonner la présence n'a pu être mise en évidence de façon formelle dans nos chromatogrammes sans doute à cause des faibles quantités de substances disponibles.

En exprimant en micromolécules les valeurs trouvées pour les divers nucléotides, on constate que chez les rats les nucléotides de l'adénine représentent en moyenne 55 % de la totalité, ceux de la guanine 15 %, ceux de l'uracyle 11 % et ceux de la cytosine 3 %. On trouve également en moyenne 11 % des nucléotides sous forme d'inosine-monophosphate et 2,7% de D.P.N. Chez le Lapin, les nucléotides de l'adénine représentent 49 % de la totalité, ceux de la guanine 20 %, ceux de l'uracyle 16 % et ceux de la cytosine 2 à 4 %; en ce qui concerne l'ac. inosique, il représente 4 % de la totalité des nucléotides alors que le D. P. N. figure en moyenne pour 0,8 %.

Si l'on compare la répartition des nucléotides libres chez les deux espèces considérées, il s'avère que le taux des adénines et des cytidines nucléotides ainsi que le D.P.N. est légèrement supérieur et celui des nucléotides de la guanine et de l'uracyle légèrement inférieur chez le Rat alors que l'inosine se retrouve dans la même proportion chez les deux espèces. A l'intérieur des divers groupes, signalons la prédominance de l'adénosine-monophosphate parmi les adénines nucléotides et de la guanosine-diphosphate parmi les nucléotides de la guanine.

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) C. E. Carter, *Annual Review of Biochemistry*, 3, 1956, p. 123.
(2) R. B. Hurlrert, H. Schmitz, A. F. Brumm et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.
(3) H. Schmitz, R. B. Hurlbert et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 41
(4) H. Schmitz, V. R. Potter et R. B. Hurlbert, *Cancer Research*, 14, 1954, p. 58.
(5) M. Grunberg-Manago et S. Ochoa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3165.
(6) H. Schmitz, V. R. Potter, R. B. Hurlbert et D. White, *Cancer Research*, 14, 1954, p. 66.
(7) *J. Biol. Chem.*, 53, 1922, p. 13.
(8) *Z. Physiol. Chem.*, 258, 1939, p. 117.
(6) D. Aminoff, W. T. G. Morgan et W. M. Watkins, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 379.
(10) J. L. Reissig, J. L. Strominger et L. F. Leloir, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 959.
(11) S. P. Colowick, N. O. Kaplan et M. M. Ciotti, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 447.
(12) J. Gregoire, J. Gregoire et N. Limozin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 140.

(*Institut Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicités comparées du S-gaïazulène, du chamazulène et de leurs dérivés 3-monosulfonés pour la Souris blanche.* Note de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Ngoc-Anh Huynh**, présentée par M. René Fabre.

Sur la Souris blanche, seuls les effets toxiques immédiats du S-gaïazulène sont connus [1], [2].

1° Les azulènes étudiés ont été administrés en une injection intrapéritonéale unique sous forme de solutions huileuses titrées de 10 à 50 % à des souris de 20 ± 1 g. L'intoxication s'accompagne de photophobie, d'hypothermie, d'adynamie avec paralysie du train postérieur; la sensibilité à la douleur est conservée; la rigidité cadavérique s'installe précocement. Nos essais ont porté sur 280 souris par azulène étudié.

Les tableaux ci-dessous indiquent quelques pourcentages de mortalité observés.

Chamazulène.

Doses administrées		Pourcentages de mortalité après						
en mM/kg.	en g/kg.	6 h.	12 h.	24 h.	2 j.	4 j.	10 j.	30 j.
2,71	0,50	0	0	0	0	0	0	0
3,26	0,60	0	0	0	20	20	20	20
4,34	0,80	0	0	0	50	80	80	80
5,43	1,00	0	0	0	80	80	80	80
7,06	1,30	0	0	0	60	100	100	100
8,14	1,50	0	0	0	100	100	100	100
13,04	2,40	0	0	40	100	100	100	100
20,38	3,75	0	10	80	100	100	100	100
30,16	5,55	0	20	90	100	100	100	100

S-gaïazulène.

Doses administrées		Pourcentages de mortalité après						
en mM/kg.	en g/kg.	6 h.	12 h.	24 h.	2 j.	4 j.	10 j.	30 j.
4,04	0,80	0	0	0	0	0	0	0
4,54	0,90	0	0	0	10	20	30	30
5,05	1,00	0	0	0	30	40	40	40
5,55	1,10	0	0	0	50	70	70	70
6,56	1,30	0	0	0	50	90	90	90
7,57	1,50	0	0	0	70	80	80	80
8,58	1,70	0	0	20	80	90	90	90
9,09	1,80	0	10	40	100	100	100	100
16,41	3,25	0	20	80	100	100	100	100
25,25	5,00	0	40	100	100	100	100	100

La symptomatologie de l'intoxication est rigoureusement la même

pour les deux azulènes, le chamazulène présente une agressivité légèrement plus élevée que celle du S-gaïazulène : ainsi les doses infraléthales ([3]) sont de 0,50 g/kg pour le chamazulène et de 0,80 g/kg pour le S-gaïazulène.

2° Les sels de sodium des dérivés monosulfonés en 3, mis en solution dans du sérum physiologique, ont été administrés par une injection intrapéritonéale unique à des souris blanches de 20 + 1 g. L'hydrosolubilité de ces sels assure une diffusion rapide : en 20 mn les parties glabres (museau, queue, surfaces plantaires), bleuissent; promptement se manifestent les symptômes de l'intoxication : photophobie, asthénie profonde, avec hypothermie (la température de certains sujets a baissé de plus de 4 degrés) et paraplégie; la rigidité cadavérique est normale. Nos essais ont porté sur 200 souris par sel étudié.

Les tableaux ci-dessous caractérisent l'allure de l'intoxication :

Chamazulénylsulfonate de sodium.

Doses administrées		Pourcentages de mortalité après					
en mM/kg.	en g/kg.	6 h.	12 h.	24 h.	2 j.	5 j.	20 j.
0,62	0,18	0	0	0	0	0	0
0,69	0,20	0	0	0	10	10	10
0,83	0,24	0	0	20	20	20	20
1,04	0,30	0	30	60	90	90	90
1,25	0,36	20	70	90	90	90	90
1,46	0,42	40	90	100	100	100	100
1,60	0,46	80	100	100	100	100	100

S-gaïazulénylsulfonate de sodium.

Doses administrées		Pourcentages de mortalité après					
en mM/kg.	en g/kg.	6 h.	12 h.	24 h.	2 j.	5 j.	20 j.
0,66	0,20	0	0	0	0	0	0
0,80	0,24	0	0	20	20	20	20
1,00	0,30	0	0	40	40	40	40
1,20	0,36	0	40	80	80	80	80
1,33	0,40	0	90	100	100	100	100

La symptomatologie des intoxications par les deux sels étudiés est analogue, toutefois le S-gaïazulénylsulfonate de sodium peut déterminer de brèves contractions toniques, accompagnées de polypnées, qu'on n'observe pas avec le S-chamazulénylsulfonate de sodium, la toxicité des deux sels est sensiblement identique; mais, à doses homologues, l'agressivité du S-chamazulénylsulfonate de sodium est la plus prompte à se manifester : les doses infraléthales ([3]) sont de 0,18 g/kg pour le chamazulénylsulfonate de sodium et de 0,20 g/kg pour le S-gaïazulénylsulfonate de sodium.

3° On admet que la toxicité des carbures cycliques non saturés est, en général, fortement diminuée par sulfonation : on observe dans le cas du chamazulène et du S-gaïazulène une exception remarquable à cette donnée; l'action toxique des sels de sodium des dérivés sulfonés est bien plus intense que celle des carbures correspondants. Cette considération est confirmée par les données ci-dessous rapportées, déterminées à échéance de 24 h.

	Doses maxima jamais mortelles (g/kg).	Doses minima toujours mortelles (g/kg).
Chamazulène	1,50	6,00
S-chamazulénylsulfonate de Na	0,20	0,40
S-gaïazulène	1,50	5,00
S-gaïazulénylsulfonate de Na	0,20	0,40

(1) F. Caujolle et E. Stanislas, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 253.
(2) F. Caujolle et E. Stanislas, *Ann. pharm. fr.*, **10**, 1952, p. 412.
(3) F. Caujolle et D. Meynier, *Bull. Acad. Méd.*, 1957, p. 362.

CANCÉROLOGIE. — *Différences antigéniques entre les érythrocytes normaux et les érythrocytes de malades atteints de certaines affections néoplasiques.* Note de Mmes **Véra Parnes** et **Fanny Lacour**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les antigènes spécifiques des tumeurs et des tissus leucosiques ont été mis en évidence au moyen de la réaction de l'anaphylaxie avec désensibilisation (1), (2), (3). Les tentatives de mise en évidence de tels antigènes au moyen d'autres méthodes, dans la plupart des cas, n'ont pas donné de résultats positifs (4).

Au moyen de la réaction de précipitation en milieu gélifié il a été constaté une simplification de la structure antigénique des leucocytes de malades atteints de leucémie (5).

La méthode d'inhibition de la précipitation en milieu gélifié a permis de confirmer les données antérieures sur la présence dans le tissu splénique d'un antigène leucosique différent des antigènes du tissu normal (6).

Des travaux récents ont mis également en évidence le fait que les antigènes spécifiques des tissus tumoraux ou leucosiques sont absorbés par les érythrocytes (6), (7), (8).

Le présent travail est une nouvelle contribution aux recherches consacrées à cette question.

L'expérimentation a été pratiquée par la méthode de précipitation spécifique dans l'agar selon Ouchterlony (9) et par la méthode d'inhibition

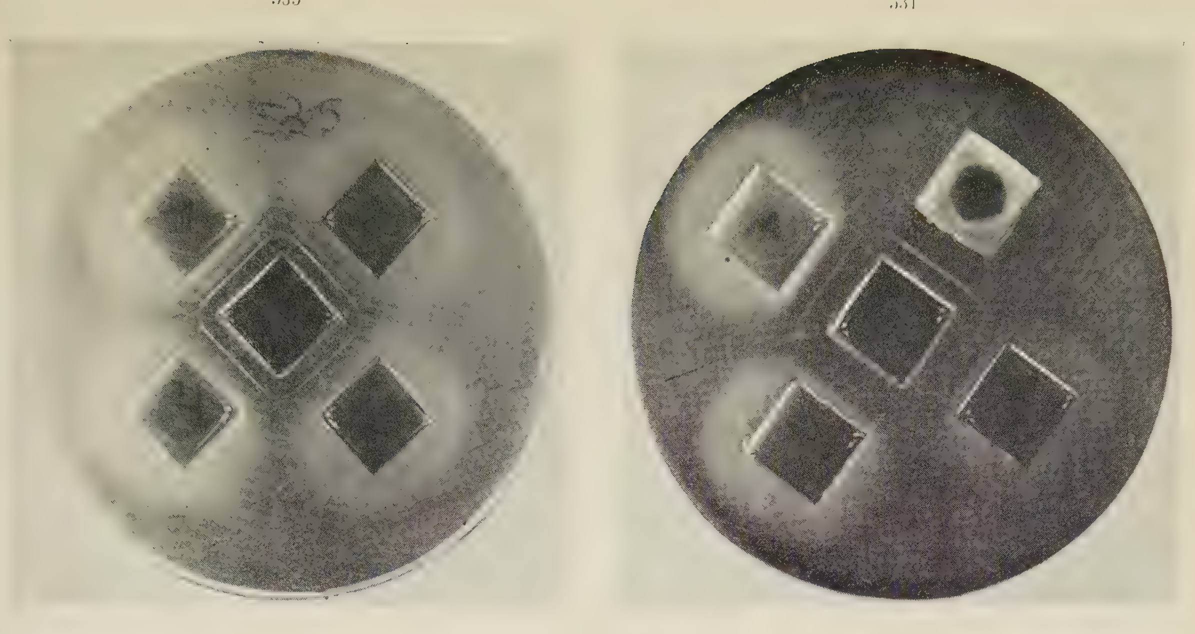


Photo 1 A. Photo 1 B.

Photo 1 A (535). — Dans les cuves du haut : *à gauche*, surnageant d'érythrocytes de réticulose : *à droite*, surnageant d'érythrocytes de leucémie myéloïde. Dans les cuves du bas : *à gauche*, surnageant d'érythrocytes de sujet normaux ; *à droite*, surnageant d'érythrocytes de femmes enceintes.

La cuve centrale est remplie par un antisérum antirates leucémiques. On constate : 1° une ligne de précipitation identique montrant qu'il existe un antigène commun aux quatre préparations; 2° une ligne surajoutée pour les érythrocytes de leucémie et de réticulose indiquant la présence d'un antigène supplémentaire.

Photo 1 B (531). — Même disposition des antigènes que dans la photo 1 A, mais après inhibition spécifique de la précipitation par du surnageant d'érythrocytes normaux, les lignes de précipitation supplémentaire persistent seules.



474

Photo 2 A. Photo 2 B.

Photo 2 A (475). — Même disposition que dans les deux préparations précédentes, mais la cuve 2 en haut et à droite est remplie par le surnageant d'érythrocytes d'un malade porteur d'un thymome. Comme précédemment on constate la présence d'un antigène commun aux quatres préparations et d'un antigène supplémentaire pour les érythrocytes de leucémie et thymome.

Photo 2 B (474). — Après inhibition spécifique de la précipitation persistent seules les deux lignes correspondant à l'antigène supplémentaire.

spécifique de la précipitation. Les caractères antigéniques des érythrocytes ont été étudiés chez huit malades atteints de leucémies myéloïdes et lymphoïdes, trois malades atteints de réticulose et un malade porteur de thymome.

On s'est servi, pour la réaction, d'une solution normale d'agar à 1 % dans le sérum physiologique. Les antigènes des érythrocytes étaient préparés au moyen de la centrifugation à 10 000 t/mn pendant une heure d'après la méthode déjà décrite précédemment garantissant la séparation des érythrocytes des autres éléments sanguins ([6]). L'antisérum a été obtenu par l'immunisation de lapins au moyen de tissu splénique de leucémiques. Chaque épreuve se pratiquait dans deux boîtes gardées à la température du laboratoire, le résultat était lu du 2e au 4e jour. Au total il a été pratiqué 28 épreuves sur 57 boîtes, dont 9 épreuves de précipitation spécifique et 19 épreuves d'inhibition spécifique de la précipitation. L'inhibition de la précipitation a été obtenue suivant la méthode déjà décrite ([6]). On introduit dans la cuve centrale de la boîte d'Ouchterlony des antigènes d'érythrocytes de personnes bien portantes de même groupe sanguin que les malades étudiés, auxquels on ajoute l'antisérum antirate leucémique. Chaque boîte contenait cinq cuves, quatre antigènes différents (antigènes d'érythrocytes de malades, antigènes d'érythrocytes de donneurs bien portants) étaient introduits dans les cuves périphériques. Le résultat était jugé positif lorsque, dans la réaction de l'antisérum avec les antigènes des érythrocytes de malades, apparaissaient plus de lignes de précipitation qu'avec les érythrocytes de donneurs sains. Les résultats des expériences figurent ci-dessous dans le tableau et sur les photos 1 à 2. Les préparations à partir des érythrocytes de malades que nous avons étudiées ont donné des résultats positifs dans la presque totalité des épreuves (tableau) ce qui témoigne de la présence d'antigène spécifique dans les érythrocytes, de lympho- et de myéloleucoses, de réticuloses et de thymome.

Diagnostic.	Nombre des épreuves.	Résultats positifs.	Résultats douteux.
Leucémie lymphoïde chronique	6	6	0
Leucémie myéloïde chronique	35	33	2
Hémocytoblastose aiguë	10	7	3
Réticulose	21	20	1
Thymome	20	20	0
Total	92	86	6

Les recherches ultérieures doivent montrer à quels stades de la maladie il est possible de déceler ces antigènes dans les érythrocytes et quelle est leur nature.

(1) L. A. Zilber, *J. Nat. Cancer Inst.*, 18, 1957, p. 341.
(2) L. A. Zilber et V. A. Parnes, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 19, n° 2, 1949, p. 257.
(3) V. A. Parnes, *J. Med. Epid. Immunol.*, 10, 1950, p. 22.
(4) J. S. Hauschka, *Cancer Res.*, 12, n° 9, 1950, p. 615.
(5) P. Grabar, M. Seligman et J. Bernard, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 920.
(6) V. A. Parnes, *Tiesi Dokladov*, 36, *Plenuma Covieta, TO. L. JP. K.*, 15, 1957.
(7) U. V. Gorodilova, L. V. Jerjulkaia, *Revue des problèmes de Pathogénie et Immunologie des tumeurs*, 1956, p. 115.
(8) F. Calaresu, W. Spurier et S. J. Schwartz, *Lab. a Clin. Med.*, 48, n° 1, 1956, p. 102.
(9) O. Ouchterlony, *Ark. Kemi. Miner. Geol.*, 1B, n° 26, 1948, p. 14.

(Institut Gamaleya de l'Académie des Sciences médicales de l'U. R. S. S., Section d'Immunologie, Moscou et Institut Gustave Roussy, Centre clinique et thérapeutique, Villejuif.)

CANCÉROLOGIE. — *L'histamine et les substances cancérigènes azoïques.*

Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

L'étude des substances cancérigènes du groupe azoïque confirme celle des substances polybenzéniques et indique que le caractère cancérigène serait constamment lié à la formation d'un complexe histamine-substance.

Dans une étude précédente, nous avons démontré que l'histamine constituant des neurones, présentait une affinité réelle pour les substances cancérigènes à l'exclusion des isomères non cancérigènes. Une atteinte du système nerveux paraissait donc être à l'origine des perturbations de la croissance cellulaire qui aboutissent au cancer (1), (2).

La recherche était limitée aux hydrocarbures polybenzéniques : benzopyrène, méthylcholanthrène, pentacène, pérylène et phénanthrène.

Nous étendons aujourd'hui cette recherche aux composés azoïques.

Leur structure électronique ainsi que leur activité ont fait l'objet d'études très développées (3), (4), (5), (6), (7). Il ressort que l'action des azoïques se traduit en général par l'apparition des tumeurs *aux endroits de l'injection* et dans le foie (3).

Certains auteurs ont établi l'existence d'un complexe protéique azoïque qui ne se forme que dans le foie (6). Peut-être l'existence d'un complexe avec une amine nerveuse qui influence la croissance et la différenciation cellulaire expliquerait-il la naissance des tumeurs aux endroits de l'injection.

Nous avons examiné avec l'histamine les corps suivants :

Azobenzène, méthoxy-4-azobenzène, *p*-amino-azobenzène, diméthyl-3.2′-amino-4-azobenzène, 3′-méthyl-4-diméthyl-amino-azobenzène.

Une difficulté apparaît du fait que le groupement azoïque et que la

fonction amine sont déjà susceptibles à eux seuls d'assurer avec des amines la formation de complexes.

Aussi, afin de mettre en évidence les particularités d'action de l'histamine sur les substances cancérigènes, nous avons étendu l'étude à d'autres amines et comme précédemment nous avons opéré en phase aqueuse.

Lorsque les substances sont hydrosolubles, on observe, en introduisant des amines dans le milieu, une solubilisation croissante de ces substances due à la formation du complexe et on relève un effet bathochrome net. Lorsque ces substances sont insolubles dans l'eau, on observe leur solubilisation en introduisant l'amine dans le milieu et la position des bandes de la substance en milieu aqueux est comparée à leur position en milieu alcoolique.

Nous avons relevé les résultats suivants :

1° L'azobenzène,

$$-N=N-$$

substance non cancérigène, insoluble dans l'eau, présente dans l'éthanol une bande nette vers 3 170 Å.

Cette bande apparaît vers 3 230 Å dans les solutions de méthylamine, d'éthylamine, d'imidazol et d'histamine.

2° Le méthoxy-4-azobenzène,

$$-N=N- \quad -OCH_3$$

substance non cancérigène, insoluble dans l'eau, présente dans l'éthanol une bande nette vers 3 450 Å.

Cette bande apparaît de 3 450 à 3 500 Å dans les solutions de méthylamine, d'éthylamine, d'imidazol et d'histamine.

3° Le *p*-amino-azobenzène,

$$-N=N- \quad -NH_2$$

substance peu cancérigène, (±) légèrement hydrosoluble, présente dans l'eau une bande faible entre 3 700 et 3 740 Å.

Cette bande apparaît vers :

3 900 Å dans la solution de méthylamine;
» » » d'éthylamine;
» » » d'imidazol;
3 940 » » d'histamine.

4° Le diméthyl-3.2′-amino-4-azobenzène,

$$C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)-NH_2$$

substance très cancérigène, légèrement hydrosoluble, présente dans l'eau une bande faible entre 3 720 et 3 750 Å.

Cette bande apparaît vers :

3 860 Å dans la solution de méthylamine;
» » » d'éthylamine;
» » » d'imidazol;
3 960 » » d'histamine.

5° Le 3′-méthyl-4-diméthyl-amino-azobenzène,

$$C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

substance très cancérigène, insoluble dans l'eau, présente dans l'éthanol une bande nette vers 4 080 Å.

Cette bande apparaît vers :

4 500 Å dans la solution de méthylamine;
4 450 » » d'éthylamine;
4 550 » » d'imidazol;
4 550 » » d'histamine.

On vérifie également que la solubilisation des substances cancérigènes dans l'eau par formation de complexes, est plus considérable avec l'histamine qu'avec les autres amines.

Il apparaît dans cette étude que l'histamine se distingue à peine des autres amines lorsque les corps ne sont pas cancérigènes; l'effet bathochrome dans ce cas est faible. Par contre, l'effet bathochrome s'accuse dès que le caractère cancérigène apparaît et ce comportement semble spécial à l'histamine. L'existence d'une affinité particulière entre l'histamine et les corps cancérigènes semble se vérifier. Et, si l'association entre l'histamine et une substance ne suffit pas à conférer à cette substance le caractère cancérigène — ceci est évident — il y a bien lieu de croire que la formation d'un complexe qui bloque l'histamine soit une condition nécessaire au mécanisme de la cancérisation.

([1]) S. HATEM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2113.

([2]) S. HATEM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3191.

([3]) A. et B. PULLMANN, *Cancérisation sur les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

([4]) J. L. HARTWELL, *Survey of compounds which have been tested for carcinogenic activity*, *National Cancer Institute*, Bethesda, 1951.

([5]) G. M. BADGER et G. E. LEWIS, *Brit. J. Cancer*, 6, 1952, p. 270.

([6]) J. A. et E. C. MILLER, *Adv. Cancer Res.*, 1, 1953, p. 339.

([7]) G. WOLF, *Chemical induction of Cancer*, Cassel and Co, Londres, 1952.

(*Laboratoire du C. N. R. S., Faculté de Médecine.*)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Luc Picart*, présente la liste suivante :

En première ligne........... M. **Jean-Lucien Andrieux**, à Grenoble.

En deuxième ligne, ex-æquo, *et par ordre alphabétique*.... MM. **Henri Besairie**, à Tananarive,
Pierre Dangeard, à Bordeaux,
Gabriel Foëx, à Strasbourg,
Henri Milloux, à Caudéran,
Léon Moret, à Grenoble.

A ces noms, l'Académie adjoint celui de M. **Raymond Cornubert**, à Laxou-Nancy.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1957.

(*Suite et fin.*)

Academy of Sciences of Armenian SSR. *The non-stables stars.* A symposium held at Byurakan, september 20-22 1956. Erevan, Academie of Sciences, 1957; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Eesti NSV Teaducte Akadeemia Fr. R. Kreutzwaldi nim. Kirjandusmuuseum. *Eesti rahvalaule viisidega.* I, par H. Tampere. Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1956; 1 vol. 22,5 cm.

Dixième anniversaire de l'Académie des Sciences de la République socialiste soviétique esthonienne. Talliun, 1956; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Index seminum anno 1956 *collectorum, quæ basis experimentalis biologica tallinensis Academiæ scientiarum estoniæ pro mutua commotatione offert.* Tallinn, 1957; 1 fasc. 20 cm.

Réaumur und die Bienenphysik, von A. Büdel in *Zeitschrift für Bienenforschung.* Band 4, Heft 2.

William Harvey. Sa vie et son temps, ses découvertes, sa méthode, par Louis Chauvois. Paris, Sedes, 1957; 1 vol. 25 cm.

Influence of Root-Metabolites on the Growh of Tree Mycorrhizal Fungi, by Elias Melin and V. S. Rama Das, in *Physiologia Plantarum*, vol. 7, 1954; 1 fasc. 23 cm.

Extraits du *Svensk Botanisk Tidskrift.* Bd 48, H. 1, 1954 : *Growth factor requirements of mycorrhizal fungi of forest trees*, by Elias Melin. Bd 48, H. 2, 1954 : *Transport of labelled phosphorus to pine seedlings through the mycelium of cortinarius glaucopus* (Schaeff. ex. Fr.) *Fr.*, by Elias Melin and Harald Nilsson. Bd 49, H. 1-2, 1955 : Ca^{45} *used as indicator of transport of cations to pine seedlings by means of mycorrhizal mycelium*, by Elias Melin and Harald Nilsson. Bd 51, H. 1, 1957 : *Transport of* C^{14} *labelled photosynthate to the fungal associate of pine mycorrhiza*, by Elias Melin and Harald Nilsson; 4 fasc. 23,5 cm.

Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères, par Pierre Laffitte. Préface de E. Raguin. Paris, Masson, 1957; 1 vol. 24 cm (présenté par M. René Perrin).

Arithmétique des lois de probabilités, par Daniel Dugué in *Mémorial des sciences mathématiques*, fasc. CXXXVII. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 24 cm.

The Physical and Chemical Basis of inheritance, by G. W. Beadle. Condon lectures. Oregon state system of higher Education, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.

Investigations into the radioactive decay of some lead and Thallium isotopes. Construction of a mass separator systematics of Energy Levels and multipole transitions, by Göran Andersson. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Studies on the flocculation reactions of serum proteins, by Per Lennart Adner. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1957; 1 fasc. 22 cm.

The zonal theory of ore deposits, by Charles F. Park, Jr. Reprinted from *Economie geology* fiftieth Anniversary. Volume, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Sources of information on geology and mining in the Western states, by W. B. Beatty and Lee Langan. Stanford University, 1957; 1 fasc. multicopié, 28 cm.

Centre d'études économiques. *Étude sommaire sur la diffusion de quelques périodiques documentaires français à l'étranger*, par Jean Hassenforder. Paris, 1957; 1 fasc. multicopié 28 cm.

XX Congreso geologico internacional. *El sistema cambrico, su paleogeografia y el problema de su base*, tomo I, Parte I : *Europa, Africa, Asia*. Edito par John Rodgers. Sobretiro de 750 ejemplares de *The Bukoban system of East Africa*, por A. M. Quennell. Mexico, 1956 et 4 cartes *Tanganyika*, 65,5 × 60 cm.